OCT 11 1921

1920/21. No. 4—6.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 101.

VIERTES BIS SECHSTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 101 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.
Ausgegeben im Oktober 1920.

Inhalt.

Seite

O. Hinsberg: Zweikerntheorie der Atome und periodisches System . . 97

C. v. Rechenberg: Normaldampfdrucke 112

J. Tröger und G. Lange: Über o-, m- und p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure 123

J. Tröger und E. Nolte: Experimentaluntersuchung über einen etwaigen Einfluß elektronegativer Gruppen auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in arylsulfonierten Methylenderivaten 136

J. Tröger und R. Wunderlich: Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile und Propionitrile 157

Clemens Kleber und Wolff Frhr. von Rechenberg: Eine neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in ätherischen Ölen . 171

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Zweikerntheorie der Atome und periodisches System;

von

O. Hinsberg.

(Eingegangen am 17. August 1920.)

Die Hypothese der mehrfachen (doppelten) Valenzzentren ist zunächst ganz unabhängig von jeder physikalischen Forschung aufgestellt worden. Die Valenzzentren sollten Ausgangspunkte für die vom Atom betätigten Valenzen sein.

Es hat sich aber als zweckmäßig erwiesen, die Valenzzentren als positiv geladene Kerne im Sinne des Rutherford-Bohrschen Atommodells aufzufassen[1]), denn eine andere Deutung kann ihnen, wenn man sie näher charakterisieren will, kaum gegeben werden. So ist aus der Theorie der mehrfachen Valenzzentren eine Anschauung geworden, welche man als Zweikerntheorie der Atome bezeichnen muß. Sie kann zu einer Theorie der mehrfachen Kerne erweitert werden; anscheinend kommt man aber mit der Annahme von zwei positiv geladenen Kernen im Atom aus.

Die Atomphysik hat von diesen, wesentlich von chemischen Tatsachen ausgehenden Entwicklungen bisher keine Notiz genommen, und zwar aus naheliegenden Gründen. Ist sie doch vollständig beherrscht von der Vorstellung des einen Atomkerns und hat doch gerade diese bei der Deutung der Serien und Röntgenspektren der Elemente sich glänzend bewährt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die wichtigsten physikalischen Erscheinungen am Atom für das Vorhandensein eines positiv geladenen Kerns im Atom sprechen.

[1]) Dies. Journ. [2] **99**, 232 (1919).

Ich habe mir unter diesen Umständen die Frage vorgelegt, ob die Zweikerntheorie ein verlorener Posten sei, den zu verteidigen sich nicht verlohne. Hierzu wäre folgendes zu bemerken. Die Rutherford-Bohrschen Atommodelle haben sich, wie schon erwähnt, bei der Deutung der vom Atom ausgehenden Strahlungserscheinungen ausgezeichnet bewährt; verläßt man aber dieses Gebiet, so ergeben sich bei ihrer Verwendung zuweilen Schwierigkeiten.

Ich führe als Beispiel die Atommodelle (nach Bohr) für N, O, F, Ne, also der vier letzten Elemente der ersten Reihe[1]) des periodischen Systems, wie sie in dem bekannten Buch von Sommerfeld angewandt werden, an.

Bekanntlich ist der Übergang von C zu N im periodischen System mit einer starken Änderung der physikalischen Konstanten verbunden: starkes Sinken der Schmelz- und Siedepunktskurve und Ansteigen der Atomvolumkurve. Sommerfeld[2]) nimmt deshalb an, daß das Modell des N-Atoms komplizierter ist, wie das des C-Atoms; es enthält außer dem innersten 2-Elektronenring noch zwei weitere Bohrsche Ringe mit 2 bzw. 3 Elektronen (welche einen Doppelring von derselben Quantenzahl bilden), während das C-Atom nur zwei Ringbahnen mit 2 bzw. 4 Elektronen aufweist.

C N

Dieses Modell gibt eine ausreichende Erklärung für das relativ große Atomvolumen des N-Atoms; es versagt aber, wenn für die enorme Siedepunktsdifferenz von Kohlenstoff und Stickstoff eine Erklärung verlangt wird, denn das Hinzutreten eines neuen Elektronenrings ruft zu Beginn der Reihe (He—Li) eine Siedepunktserhöhung hervor, kann also in der Mitte der

[1]) Die hier gebrauchte Einteilung weicht von der im allgemeinen üblichen ab: die erste Reihe des periodischen Systems umfaßt die zehn Elemente H bis Ne.

[2]) Atombau und Spektrallinien S. 106.

Reihe keine Erniedrigung des Siedepunkts bewirken. Hier zeigt sich also ein Widerspruch.

Auf eine andere Unstimmigkeit macht Sommerfeld[1]) aufmerksam.

Das Neonatom sollte nach dem bei Sommerfeld angewandten Prinzip (der äußere Doppelring im N-Atom mit $2+3$, im O-Atom mit $4+2$, im F-Atom mit $6+1$ Elektronen besetzt) zu der Besetzung $8+0$ kommen. Diese Anordnung stimmt schlecht zu dem (sehr wahrscheinlich) großen Atomvolumen des Neonatoms. Verteilt man die 8 Elektronen des Doppelrings nach dem Schema $7+1$, so erhält man ein Atom von großem Volumen. Das Atommodell des Neons gelangt damit bezüglich seines Baues in die Nähe des Atommodells der Alkalien; die chemischen Eigenschaften dieser Elemente verlangen aber einen völlig verschiedenen Aufbau vom Neonatom einerseits, Alkaliatom andererseits. Widersprüche dieser Art ergeben sich noch öfter, wenn man das Gebiet der Strahlungserscheinungen verläßt.

Daß die Zweikernformel des Stickstoffs (und der im periodischen System darauffolgenden Elemente) die hier berührten Probleme und ähnliche besser löst, glaube ich in meinen früheren Abhandlungen gezeigt zu haben. Ganz besonders gilt dies für die Probleme rein chemischer Natur, wie sie z. B. die Struktur der Oniumverbindungen (Ammonium-, Sulfonium-, Jodoniumverbindungen usw.) bieten.

Bekanntlich hat Kossel[2]) die Ammoniumtheorie vom Standpunkt der Einkernformel aus behandelt; meine Einwendungen gegen seine Auffassung sollen einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Neuerdings scheint nun eine neue Richtung der physikalischen Forschung gleichfalls zu Resultaten zu gelangen, welche auf einen zweiten Kern, zum mindesten bei einem Atom, dem Stickstoffatom, hindeuten. Ich meine die Untersuchungen von Rutherford[3]) über die Zerlegung des N-Atoms, deren Kenntnis ich hier voraussetze. Rutherford schließt aus seinen Beobachtungen, daß sich in einer

---

[1]) A. a. O. S. 109.
[2]) Ann. d. Phys. **49**, 229 (1916).
[3]) Chem. Zentr. **1919**, III/IV, S. 482.

relativ großen Entfernung vom Hauptkern des N-Atoms ($7 . 10^{-8}$ cm) Wasserstoffkerne befinden. Macht man die naheliegende Annahme, daß diese H-Kerne zu einem zweiten Kern innerhalb des Stickstoffatoms zusammengeschlossen sind, so gelangt man zwanglos zu der von mir befürworteten Zweikernformel des N-Atoms. Bezüglich der Entfernung der beiden Kerne des N-Atoms habe ich bisher keine Angabe gemacht; eine solche konnte nur beim S-Atom gebracht werden[1]), dessen beide Kerne etwa so weit voneinander entfernt sind, wie die zwei Kerne eines einfach (oder doppelt) gebundenen Kohlenstoffatompaares. Die Zahl ist von derselben Größenordnung (1 bis $2 . 10^{-8}$ cm) wie die von Rutherford für das N-Atom gefundene.

Die vorhin aufgeworfene Frage kann nach dem Vorgebrachten dahin beantwortet werden, daß es sich, angesichts der offenbaren Unvollkommenheit der Bohrschen Modelle, wohl verlohnt, die Zweikerntheorie der Atome weiter auszubauen. Dies soll im folgenden versucht werden.

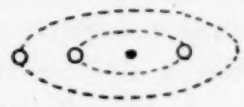
α- und β-Kern.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist über ihre nähere Beschaffenheit der Atomkerne nichts ausgesagt worden. Es wurde stillschweigend angenommen, daß die beiden Valenzzentren oder Kerne, welche nach der Theorie in den Atomen der Gruppe 5—8 (Reihe 1, 2, 4, 6 und 8) vorhanden sind, sich qualitativ nicht unterscheiden. Das scheint aber doch der Fall zu sein. Die Entstehung der beiden Kerne weist auf eine verschiedene Zusammensetzung derselben hin und die Rutherfordsche Entdeckung deutet in demselben Sinne.

Gehen wir von der ersten Reihe aus. Das auf Helium im periodischen System folgende Lithium schließt sich in seinem Atombau ohne Zweifel an jenes Element an. Das Lithiumatom besteht nach Aussage der physikalischen Forschung aus dem Kern des Heliumatoms, welcher eine weitere positive Ladung aufgenommen hat, und um welchen zwei Elektronen

[1]) Über das Schwefelatom. Dies. Journ. [2] **93**, 302 (1916).

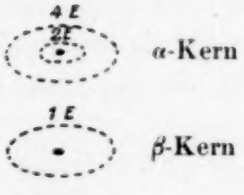
in nächster Nähe, ein weiteres Elektron (als Valenzelektron fungierend) in größerer Entfernung kreisen.[1])



Li

Dieser Kern, inkl. der beiden inneren Elektronen, welche sich in seiner Nähe befinden und als zu ihm gehörig betrachtet werden können, soll der α-Kern genannt werden. Im Kohlenstoffatom hat dieser Kern drei weitere positive Ladungen (der Masse 2 entsprechend) aufgenommen, von da ab bleibt er, im Bereich der ersten Reihe, bei den Elementen N, O, F und Ne unverändert.

Aber diese Elemente enthalten in ihrem Atom einen zweiten Kern, welcher β-Kern genannt werden soll. Er enthält im Falle des Stickstoffatoms eine + Ladungseinheit, ansteigend bis zu vier positiven Ladungen beim Neonatom.



N-Atom

Anzeichen dafür, daß der Aufbau dieses Kerns sich auf der Basis eines Heliumatoms vollzieht, sind nicht vorhanden, damit wäre aber seine strukturelle Verschiedenheit vom α-Kern gegeben. Aus dem Rutherfordschen Versuch scheint hervorzugehen, daß die β-Kerne aus Wasserstoffkernen zusammengesetzt sind.[2])

[1]) Nach Sommerfeld ist das Modell des Heliumatoms und entsprechend auch das des Lithiumatoms vielleicht noch komplizierter aufgebaut (Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien S. 70).

[2]) Die β-Kerne müßten dann allgemein neben den kondensierten H-Kernen Elektronen enthalten, und zwar auf 2 n H-Kerne n Elektronen. Vielleicht dienen diese Kernelektronen mit zum Zusammenhalten von α- und β-Kern. Vgl. Sommerfeld, a. a. O. S. 536.

Innerhalb der ersten Reihe findet also eine Aufladung des α-Kerns bis zu 6 positiven Ladungseinheiten statt, von denen zwei zur Neutralisierung der zu seinem engeren Bestand gehörigen beiden Elektronen verwendet werden. Hierauf folgt die Angliederung des β-Kerns, der bis zu + 4 aufgeladen wird (N bis Ne). Der Ausgleich, der Zusammenhalt der beiden Kerne erfolgt durch die zu jedem Kern gehörigen Kern- und Valenzelektronen.

Das von N bis Ne anwachsende Atomvolumen ist begründet in der zwischen beiden Kernen wirksamen abstoßenden Kraft, welche die beiden Kerne, mit der Ladung zunehmend, voneinander entfernt.

Die Atome der 2., 4., 6. und 8. Reihe des Systems sind ganz analog der ersten gebaut. Bei dem weiteren Ausbau der Hypothese wird sich vielleicht ergeben, daß der α-Kern der vier letzten Elemente der ersten Reihe (N bis Ne) noch das intakte System des C-Atoms enthält, daß also diese Elemente — allerdings unzerlegbare — Kohlenstoffverbindungen sind. Ebenso hat der α-Kern der Elemente P, S, Cl, A wahrscheinlich die Struktur des Siliciumatoms, d. h. diese Elemente sind als unzerlegbare Siliciumverbindungen anzusehen.

Analoges gilt für die übrigen Reihen mit gerader Ordnungszahl.

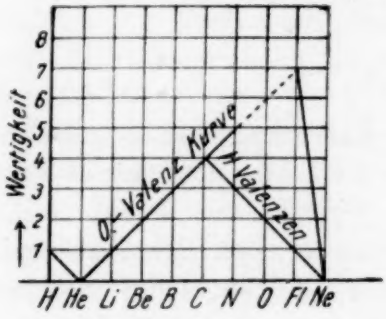
A- und B-Reihen.

Im periodischen System in seiner älteren Fassung unterscheiden sich die Reihen 1, 2, 4, 6 und 8, welche A-Reihen genannt werden sollen[1]), scharf von den Reihen 3, 5 und 7 (B-Reihen), und zwar sowohl hinsichtlich der physikalischen, wie der chemischen Eigenschaften der zugehörigen Elemente, woraus folgt, daß der Atombau in den beiden Arten von Reihen prinzipiell verschieden sein muß.

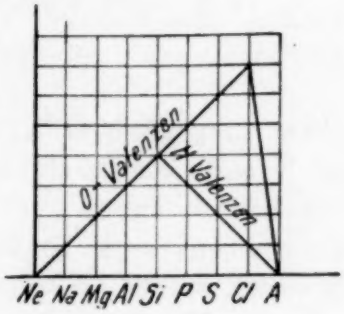
Gehen wir von den chemischen Eigenschaften aus und betrachten wir zunächst die beiden Reihen B 3 und 5. Sie umfassen je 10 Elemente. Das letzte Element in jeder der Reihen ist zweiwertig — nicht nullwertig wie in den vorhergehenden Reihen. Äußerst charakteristisch für die Elemente

[1]) Die erste Reihe umfaßt hier, abweichend von dem gewöhnlichen Gebrauch, auch die beiden ersten Elemente des Systems H und He.

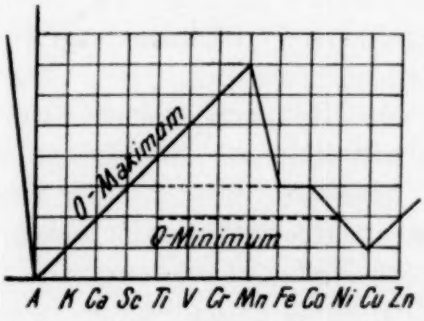
der Reihen 3 und 5 ist ihr durchweg metallischer Charakter, sowie das Vorherrschen der Oxydformen RO und R_2O_3. Da im folgenden vielfach von der Wertigkeit der Elemente die Rede sein wird, seien die Valenzkurven der Reihen 1—8 hier vorgeführt.



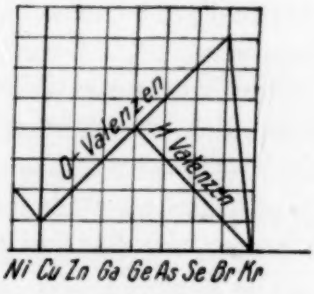
I. Reihe A.



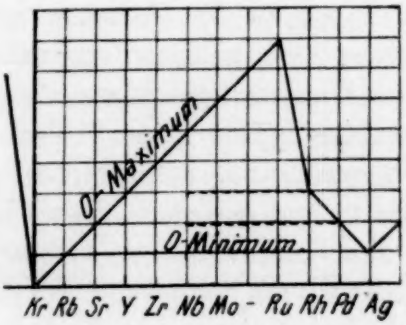
II. Reihe A.



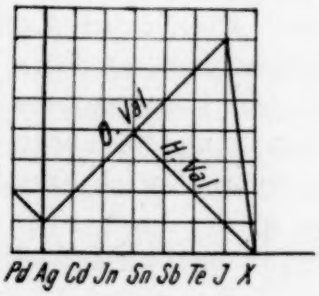
III. Reihe B.



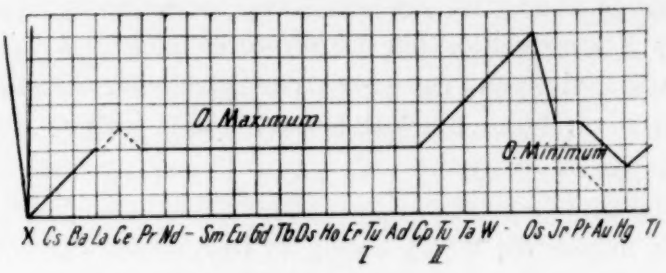
IV. Reihe A.



V. Reihe B.



VI. Reihe A.



VII. Reihe B.

Wie ersichtlich, fällt die O-Valenzkurve in den B-Reihen 3 und 5 nach einem Maximum steil ab, aber nicht so steil wie in den A-Reihen, wo der Absturz von 7 auf Null von einem Element zum benachbarten erfolgt. Bezeichnend ist ferner eine zweite O-Valenzkurve, welche, beim vierten (Ti) bzw. fünften Element (Nb) beginnend, bis zum Schluß horizontal verläuft; sie zeigt das Minimum (zwei) der Sauerstoffvalenzzahl an, ferner eine dritte den Oxyden R_2O_3 angehörige Linie, welche parallel der eben genannten verläuft.

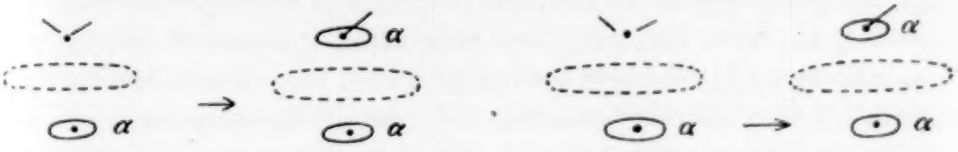
Die theoretische Deutung dieser Verhältnisse ergibt etwa folgendes.

Die Atome der B-Reihen enthalten zwei Valenzelektronen, welche sich vor den anderen auszeichnen. Sie können nicht inaktiv (durch intraatomaren Ausgleich) werden und nehmen daher wahrscheinlich eine besondere Stellung im Atom ein. Ich nenne sie die bevorzugten Valenzelektronen.

Die Elemente der 3. und 5. Reihe enthalten also in ihrem Atom zwei bevorzugte Valenzelektronen. Weiter ergibt sich aus dem steilen Abfall der Valenzkurve, welche das Maximum der Affinität gegen Sauerstoff bezeichnet, daß wahrscheinlich ein intraatomarer Valenzausgleich wie in den A-Reihen stattfindet. Die beiden Kerne, welche sich ausgleichen, gehören wahrscheinlich zu den α-Kernen. Dies muß geschlossen werden aus der Abnahme des Atomvolumens bis zum Schluß der Reihen 3 und 5, wobei vorausgesetzt wird, daß zwei α-Kerne sich weniger stark abstoßen, wie α- und β-Kerne. Bemerkenswert ist die durch einen Knick der Kurve zustande kommende, ziemlich flach verlaufende Einbuchtung am Schluß der O-Valenzkurve. Sie erinnert an die flache Senkung zu Beginn der ersten Reihe.

Dort bedeutet sie die Inaktivität von zwei Valenzelektronen im Heliumatom. Hier muß sie ähnlich gedeutet werden, nämlich als Inaktivwerden der beiden bevorzugten Valenzelektronen. Man wird sich das so vorzustellen haben, daß am Schluß jeder der beiden Reihen 3 und 5 ein neuer α-Kern perfekt wird, der bis dahin in einem vorbereitenden Stadium vorhanden war, insofern sich die beiden zum engeren Bestand jedes α-Kerns gehörigen Elektronen noch als (bevorzugte) Valenzelektronen betätigen konnten.

Die folgenden Formeln mögen dies verdeutlichen.



Der Übergang von Ni zu Cu, wie der von Pd zu Ag erfolgt durch Einbeziehung zweier Valenzelektronen (der bevorzugten Valenzelektronen) in den inaktiven Elektronenbestand des Atoms, sowie Angliederung eines neuen Valenzelektrons, gemäß der zwischen Ni und Cu bzw. Pd und Ag bestehenden Kernladungsdifferenz von einer + Ladungseinheit. Das Kupfer kann bekanntlich außer einwertig auch zweiwertig sein; es scheint daher, daß sich eines der beiden zum oberen α-Kern gehörigen Elektronen noch reversibel verhält.[1])

Zu Beginn der 1., 4., 6. und 8. Reihe vollzieht sich hiernach stets derselbe Vorgang: Die definitive Herstellung eines α-Kerns, welcher mit dem Verschwinden von zwei Valenzelektronen durch Inaktivwerden und daher mit einer flach verlaufenden Senkung der Valenzkurve um eine Valenzeinheit verbunden ist.

Die Reihen 4 und 6 sind A-Reihen; sie verlaufen völlig analog den Reihen 1 und 2. Bemerkenswert ist nur, daß das Atomvolumen vom ersten Element der Reihe (Cu bzw. Ag) an steigt, während in der 1. und 2. Reihe zunächst eine Senkung

[1]) Der neue α-Kern wird dann eigentlich erst beim Zinkatom perfekt. Hier beginnt auch eine neue Serie von Röntgen-Spektrallinien, die *L*-Serie; sie scheint, wie die *M*-Serie, mit dem Auftreten eines neuen α-Kerns verknüpft zu sein.

der Atomvolumkurve bis zum vierten Element und erst von da ab ein Ansteigen stattfindet. Es ist schwer, diese Erscheinung zu deuten, sie steht mit der Theorie nicht recht im Einklang.

Siebente Reihe.

Die 7. Reihe des periodischen Systems umfaßt, wie hier angenommen werden soll, die Elemente von Cs bis Pt — 24 an der Zahl. Sie würde normal, d. h. ähnlich wie die Reihen 3 und 5 verlaufen, wenn nicht an Stelle des einen dreiwertigen Elements, welches in den eben genannten Reihen an dritter Stelle vorhanden ist, 15 solcher Elemente aufträten, welche in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sämtlich (mit Ausnahme von Ce, welches auch vierwertig sein kann) dreiwertig sind. Die Übereinstimmung in den Eigenschaften dieser seltenen Erden geht so weit, daß ihre Trennung nach analytischen Methoden Schwierigkeiten macht.

Man könnte versucht sein, diese 15 Elemente als Varietäten eines einzigen dreiwertigen Elements anzusehen. Das Ergebnis der Röntgenspektroskopie ist aber ganz unzweideutig: die seltenen Erden sind vollwertige Elemente, denn die Kernladung ihrer Atome wächst, wie bei den Atomen der übrigen Elemente entsprechend dem Atomgewicht bzw. der Ordnungszahl. Es bleibt also nur übrig, die 15 Elemente im periodischen System linear einzuordnen; man kommt dann zu einer B-Reihe, deren Anfangs- und Endelement vollständige Analogie mit den entsprechenden Elementen der 3. und 5. Reihe zeigen. Die Gesamtzahl der zu der Reihe gehörigen Elemente beträgt 24 (gegen 10 in den Reihen 3 und 5), entsprechend dem Überschuß von 14 dreiwertigen Elementen.

Die Wertigkeit gegen Sauerstoff steigt zu Beginn der Reihe bis drei und bleibt dann bis zum 17. Element der Reihe im wesentlichen konstant (drei bevorzugte Valenzelektronen). Die Elektronen, welche außerdem im Fortschreiten der Reihe aufgenommen werden, werden offenbar zur Herstellung von einem oder mehreren irreversiblen Ringen verwendet. Nach Abschluß dieser Entwicklung geht der weitere Aufbau in normaler Weise weiter, ganz ähnlich wie in den Reihen 3 und 5. Die Wertigkeit gegen Sauerstoff wächst bis zur Zahl 8 und fällt dann rasch ab (Ausgleich zwischen zwei α-Kernen). Am

Schluß der Reihe ist ein zweiwertiges Element (Pt) vorhanden, und dementsprechend sind — wie bei den vorhergehenden Elementen — zwei bevorzugte Valenzelektronen anzunehmen, welche zu Beginn der 8. Reihe inaktiv unter definitiver Herstellung eines α-Kerns werden.

Es folgt die 8. Reihe, eine ausgesprochene A-Reihe. Die Valenzverhältnisse sind übrigens beim Übergang von der 7. zur 8. Reihe nicht mehr so klar, wie bei den vorhergehenden Reihen 3 und 5. Pt ist außer zweiwertig auch vierwertig, Gold außer einwertig auch dreiwertig und auch die beiden folgenden Elemente Hg und Tl zeigen im Sinne der hier vertretenen Auffassung anormale Wertigkeiten.

Schließlich hat die 9. Reihe wieder den ausgesprochenen Charakter einer B-Reihe. Sie umfaßt aber nur fünf bekannte Elemente, weil das erste, dem Cs entsprechende Element der Reihe, bisher nicht aufgefunden worden ist, und weil die vier Schlußelemente offenbar unter den äußeren Bedingungen, wie sie an der Erdoberfläche herrschen, nicht beständig sind.

Wenn man die Aufeinanderfolge der α- und β-Kerne, wie sie im vorhergehenden geschildert ist, in einem Bilde vorführen will, so ergibt sich folgendes:

(1) β	(4) β	(6) β	(8) β	
α	α	α	α (α)	α
(2) β	(3)	(5)	(7)	(9)

Mit den β-Kernen kommen die Reihen 1, 2, 4, 6 und 8, mit den α-Kernen die Reihen 3, 5, 7 und 9 zum Abschluß. Man kommt so zu einer Verkettung, welche an diejenige der C- und H-Atome in einem Kohlenwasserstoffmolekül erinnert:

$$\begin{array}{ccc} \beta & \beta & \beta \\ \alpha & \alpha & \alpha \\ \beta & & \end{array} \ldots \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H\text{—}C\text{—} \\ | \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} H\ H \\ \diagdown\ \diagup \\ \text{—}C\text{—} \end{array} \quad \begin{array}{c} H\ H \\ \diagdown\ \diagup \\ \text{—}C\text{—} \end{array} \ldots$$

Ein anderes Schema erhält man, wenn man die Elektronenringe, welche sich sukzessiv bilden, nebeneinander stellt:

	(2)	8	8 / 8	(2)	8 / 8	(2)	8 / 8 / x	(2) 8 / 8
Reihen	1, 2		3, 4		5, 6		7, 8	9

Die durch die Striche markierten je zwei Reihen umfassenden Perioden unterscheiden sich nur durch die Lage der Zahl (2), d. h. der Zweielektronenring und damit der α-Kern bildet sich bei der ersten Periode zu deren Beginn, bei der folgenden in der Mitte der Periode. Zu bemerken ist noch, daß die Achtelektronenringe durch Vereinigung von zwei zu je einem Kern gehörigen Vierelektronensystemen entstehen.

Über die Anordnung der Elektronenringe in der 7. Reihe herrscht noch keine Klarheit; es ist dies durch Einfügung der Zahl x angedeutet. Eine weitere Zahlenfolge entsteht durch Nebeneinanderstellen der Kernladungen der sich sukzessiv bildenden α- und β-Kerne. Es ist dies die folgende:

4	4	4	4	. . .	β-Kerne
14	14	14	(14) 14	. . .	α-Kerne
4	—	—	—	. . .	β-Kern.

Die Zahlen sind leicht verständlich. Zu Beginn des periodischen Systems gleicht sich ein α-Kern hintereinander mit zwei β-Kernen und einem α-Kern aus. Dazu sind $3 \times 4 = 12$ positive Kernladungen erforderlich; zwei weitere werden zum Festhalten des zum α-Kern gehörigen Zweielektronenrings verbraucht, in Summa also 14 positive Ladungen. Jeder β-Kern nimmt vier positive Ladungseinheiten auf usw. Sehr bemerkenswert ist, daß auch der Gesamtzahl der seltenen Erden eine Kernladungszahl 14 (in der Tabelle eingeklammert) entspricht, wenn man die Gleichung ansetzt: Elemente der siebenten Reihe = Elemente einer normalen B-Reihe + Elemente der seltenen Erden. Eine nähere Deutung dieses Umstandes muß noch vorbehalten bleiben.

Es soll nun hier durchaus nicht die Ansicht vertreten werden, daß diese α- und β-Kerne sämtlich im Raume nebeneinanderliegen. Das würde gegen Ende des periodischen Systems Atomvolumina von einer Größe ergeben, welche weit über die beobachteten hinaussgeht. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Kernaufladungen sich an zwei Polen (Kernen) vollziehen, welche abwechselnd mit je sechs oder vier positiven Ladungseinheiten aufgeladen werden, bis sich ein irreversibles System (Endelemente der Reihen) gebildet hat, worauf die Ladung der Pole in diesem oder einem ähnlichen Rhythmus sich von neuem vollzieht.

Die Atome sämtlicher Reihen (wenigstens vom C an) würden dann zwei Kerne enthalten, von welchem der eine zeitweilig inaktiv (nicht als Valenzzentrum fungierend) wäre. Diese Auffassung wird ohne Zweifel den Anschluß an das Bohrsche Atommodell in seiner heutigen Fassung erleichtern.

Bei den hier vorgeführten bildlichen Darstellungen wird der Rhythmus, welcher die Beziehungen der Elemente zueinander ohne Zweifel beherrscht, stärker zum Ausdruck gebracht, wie im periodisches System selbst.

Die im Laufe der Abhandlung verwendeten neuen Begriffe sind zwar leicht verständlich; sie sollen aber der Deutlichkeit halber hier nochmals umschrieben werden.

Es wird angenommen, daß die Elektronen innerhalb eines Atoms in drei verschiedenen Anordnungen vorkommen.

1. Im Kern: Kernelektronen. Sie haben bekanntlich, wie Fajans und Soddy aus dem Auftreten isotoper Elemente geschlossen haben, keinen direkten Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome (mit Ausnahme der radioaktiven Eigenschaften), sondern nur einen indirekten, insofern sie +Ladungen eines Kerns neutralisieren und dadurch den Gehalt des Atoms an freien positiven Ladungen mit bestimmen. Bekanntlich gehört zu jeder bestimmten Kernladungszahl nur ein einziges Atommodell.

2. Valenzelektronen. Sie vermitteln die Molekülbildung d. h. den Ausgleich mit den Kernen anderer Atome. An der Außenseite des Atoms befindlich sind sie bestimmend für die optischen und chemischen Eigenschaften des Atoms.

3. Ringelektronen. Sie befinden sich zwischen zwei Kernen, nach der einfachsten Annahme in einer zur Achse der beiden Kerne senkrechten Ebene kreisend. Man unterscheidet:

a) Reversible Ringelektronen, d. h. solche, welche unter völliger oder teilweiser Zerstörung des inneren Ringes in Valenzstellung (wobei sie in die Nähe der Kerne rücken) übergehen können, und umgekehrt.

b) Irreversible Ringelektronen, bei welchen dieser Vorgang nicht mehr stattfindet. Sie sind endgültig für die Valenzbildung ausgeschieden. Unter dem Inaktivwerden eines Valenzelektrons versteht man den Übergang in eine irreversible Ringstellung.

Für die physikalischen und besonders die chemischen Eigenschaften der Elemente sind sie nur von sekundärer Bedeutung.

Ein hübsches, schon öfters angeführtes Beispiel sind die seltenen Erden. Die Atome dieser Gruppe betätigen sich nach außen hin durch 3 Elektronen (bevorzugte Valenzelektronen). Die mit wachsender Ordnungszahl und Kernladung eintretenden Elektronen werden zur Herstellung eines oder mehrerer innerer Ringe verwendet. Sie machen sich, wie die Ähnlichkeit der seltenen Erden untereinander beweist, bezüglich deren Eigenschaften wenig bemerkbar; diese werden von den 3 Valenzelektronen beherrscht. Im Anschluß hieran noch einige Worte über das Verhältnis von Atom zu Molekül, wie es sich aus den vorgelegten Prinzipien ergibt.

Beim Übergang des H-Atoms in das H-Molekül (nach Debye), bei der Herstellung einfacher und mehrfacher Bindungen innerhalb der komplizierteren Moleküle (soweit sie nicht in Ionen zerfallen sind) nach J. Stark findet stets das gleiche statt: Der Ausgleich zweier Atomkerne unter Inanspruchnahme von Elektronen.

Etwas ganz Analoges spielt sich beim Ausgleich der Kerne innerhalb des Atoms ab.

Man kann daher von intraatomaren Bindungen sprechen.

Die Molekülbildung ist hiernach eine Fortsetzung der Atombildung, oder anders ausgedrückt: die Moleküle zeigen den Ausgleich von Kernen, welche sich intraatomar nicht völlig ausgeglichen haben. Da wo dieser intraatomare Ausgleich vollständig ist, wie bei den Edelgasen, hört diese Verbindungsfähigkeit auf.

Die Moleküle sind Atome einer höheren Ordnung.

Schlußbemerkung.

Die vorstehende Untersuchung verwertet außer dem Atomvolumen und Siedepunkt der Elemente wesentlich deren chemische Eigenschaften.

Es haftet dieser Betrachtungsweise ein Mangel an Exaktheit und Sicherheit an, welcher sie gegen die Atomphysik mit ihren scharf meßbaren Spektrallinien und sonstigen Konstanten zurückstehen läßt. Sie gibt insofern nur Anregung und Material für diese, welche allein berufen ist, das Atom-

problem endgültig zu lösen. Daß derartige Hinweise von Nutzen sein können, geht schon daraus hervor, daß die mathematische Behandlung der Elektronentheorie der Atome, von physikalischen Daten ausgehend, auf das Mehr-Körperproblem stößt.

Ich mache diese Bemerkung auch im Hinblick auf eine kürzlich erfolgte Veröffentlichung von A. Stock (Ultra-Strukturchemie S. 79), in welcher die Chemiker gewarnt werden, sich mit der Ergründung der Atomstruktur zu beschäftigen, welches allein Sache der Physiker sei. Diese Ausschließlichkeit scheint mir übertrieben zu sein.

Warum sollen nicht auf chemischem Wege gewonnene Ansichten (wie ein vorliegender Fall von dem Vorhandensein zweier Valenzzentren im Schwefelatom) berufen sein, bei der Theorie der Atome mitzusprechen, allerdings unter den eben gemachten Vorbehalten.

Ich bin davon überzeugt, daß sich namentlich bei der Bearbeitung von der organischen Chemie zugehörigen Verbindungen der Elemente noch manche chemische Tatsachen finden werden, welche geeignet sind, auf die Struktur der Atome neues Licht zu werfen.

Zu bemerken wäre noch, daß meine Theorie, soweit sie die sogenannten A-Reihen (1., 2., 4., 6., 8. Reihe) betrifft, einen größeren Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat, wie der auf die B-Reihen sich beziehende Rest, weil dort die Zahl der Faktoren, welche die Theorie stützen, eine relativ große ist.

Freiburg i/B.

Normaldampfdrucke;

von

C. v. Rechenberg.

(Eingegangen am 28. August 1920.)

In der physikalischen Wissenschaft wird allgemein unter „Normaldampfdruck“ der Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe verstanden, und man sucht jede Beobachtung auf diesen Druck zurückzuführen. Bei Unterdruckdestillationen gibt aber jeder den Druck an, bei dem er gerade die Dampftemperatur abgelesen hat. Jeder Vergleich ist dadurch erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht, da es auch an den Unterlagen für eine etwaige Umrechnung fehlt.

Den Mißstand des Vielerlei in den Angaben des Siedepunktes bei Unterdruck wird schon jeder empfunden haben, der seine Siedepunktsbestimmungen denen von anderen Beobachtern gegenüber stellen wollte. Der Verfasser hat deshalb schon früher einmal[1]) die damals vorhandenen Bestimmungen auf die Drucke von 5, 10, 20, 50 und 100 mm umgerechnet. Das ist für die Benutzung der damals vorliegenden Beobachtungen brauchbar, genügt aber nicht für Siedepunktsbestimmungen im allgemeinen. Deshalb hat E. Brauer[2]) die Forderung aufgestellt, daß man sich allgemein auf einen zweiten Normaldampfdruck einigen sollte, so daß für entsprechend flüchtige Substanz der bekannte Normalsiedepunkt bei 760 mm bestimmt wird, dagegen von schwerer flüchtigen ein zweiter Normalsiedepunkt bei einem bestimmten Unterdruck.

Für die Wahl des Unterdrucksiedepunktes gibt es drei Möglichkeiten:

---

[1]) C. v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation 1910, S. 496.

[2]) Berichte von Schimmel & Co., April/Okt. 1919, S. 102.

1. Ein Bruchteil der physikalischen Atmosphäre von 760 mm,

also z. B. 10 Milliat oder 1 Centiat = 7,60 mm Hg
oder 20 Milliat = 15,20 mm Hg.

2. Ein Bruchteil der technischen Atmosphäre von 1 kg/qcm = 735,7 mm Hg,

also z. B. 10 g/qcm = 7,36 mm
oder 20 g/qcm = 14,71 mm.

3. Ein Bruchteil oder vielmehr ein Vielfaches der absoluten Druckeinheit der thermodynamischen Skala des CGS.-Systems,

1 norm. Atm. = 1013253 Dyn/qcm
15 mm Hg = 20018 Dyn/qcm = 20 kg-Dyn/qcm.[1])

Die Wahl der absoluten Druckeinheit verdient wohl den Vorzug. Es handelt sich nun darum, zu überlegen, welche Druckhöhe zu benutzen ist. Ich möchte 15 mm Quecksilberhöhe vorschlagen, weil es eine abgerundete Größe im CGS.-System darstellt. Außerdem ist ein höherer Druck für manche hochsiedenden Substanzen schon ein Zersetzungsdruck, ein niedrigerer ist aber aus experimentellen Gründen nicht zu empfehlen.

Eine Siedepunktsbestimmung nach dem dynamischen Verfahren beginnt nämlich bei einem kleinen Druck sehr unsicher zu werden[2]), um so mehr als dann, wie aus dem folgenden ersichtlich ist, der Temperaturwert für ein Millimeter Druckänderung sehr groß ist.

In der Tabelle ist in der ersten Kolonne der Druck, in der zweiten die zugehörige Siedetemperatur angeführt. Die dritte Kolonne enthält den Temperaturwert für die Änderung des Druckes um einen Millimeter, die vierte den Druckwert für die Änderung der Temperatur um einen Grad.

[1]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 12. Aufl., herausgegeben von Warburg, 1914, S. 675 u. 676.

[2]) Vgl. C. v. Rechenberg u. E. Brauer, Z. f. physik. Chem. 95, 184 (1920).

Druck	Temperatur	Diff. für 1 mm	Diff. für 1°
	p-Toluidin, n-Siedep. 200,54°		
4 mm	66,5°	3,7°	0,27 mm
5	70,2	3,5	0,28
6	73,7	2,3	0,43
8	78,35	2,0	0,50
10	82,35	1,5	0,67
15	89,7		
	Zimtaldehyd, n-Siedep. 251,00°		
4	98,5	4,3	0,23
5	102,8	3,6	0,27
6	106,3	2,9	0,34
8	112,0	2,3	0,43
10	116,6	1,7	0,59
15	125,0		
	α-Bromnaphtalin, n-Siedep. 281,1°		
4	116,0	4,6	0,22
5	120,6	3,8	0,26
6	124,4	3,1	0,32
8	130,6	2,5	0,40
10	135,6	1,8	0,56
15	144,7		
	Cumarin, n-Siedep. 301,72°		
1	106,27	9,2	0,11
4	133,93	4,7	0,21
5	138,67	3,9	0,26
6	142,57	3,2	0,31
8	148,86	2,5	0,40
10	153,90	1,8	0,56
15	163,13		

Wie man sieht, braucht nicht die Temperaturbeobachtung so sehr genau zu sein, wohl aber die Bestimmung des Dampfdruckes. Ein Fehler von einem Grade in der Temperaturbeobachtung von hochsiedenden Substanzen bedeutet bei niedrigem Druck nur einen Bruchteil eines Millimeters, aber ein Fehler in der Druckbestimmung von einem Millimeter mehrere Grade der Temperatur. Dazu kommt noch, daß es leichter ist, den Druck um einen Millimeter falsch zu bestimmen, als die Temperatur um einen Grad. Siedepunktsbestimmungen

bei einem Drucke zwischen 1 und 4 mm erfordern einen solch genauen Grad der Druckbestimmung, daß eine zutreffende Bestimmung im allgemeinen nicht erwartet werden kann. Daher erklärt es sich auch, daß Siedepunkte desselben Körpers bei niedrigem Druck, wenn sie von verschiedenen Forschern bestimmt sind, selten auch nur annähernd übereinstimmen, meistens um mehrere Grade voneinander abweichen. Eine kleine Unreinheit des Präparats kann derartige große Unterschiede nur in besonderen Fällen verursachen.

Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß, wenn ein chemischer Körper durch einen Siedepunkt charakterisiert werden soll, es nutzlos ist, die Bestimmung bei einem sehr niedrigen Druck auszuführen, denn sie würde doch falsch sein.

Auch ohne besonderen Druckregulator läßt sich der Dampfdruck genau auf einen bestimmten Stand einstellen, wenn man an der Saugleitung einen Stutzen mit einem Hahn anbringt, der in einer feinen Spitze ausläuft, so daß hierdurch zur Erhöhung des Druckes nach Bedarf Luft zugeführt werden kann. Der Hahn hat einen verlängerten Griff, dem die feinere Drehung durch Anschlagen mit einem Stück Holz gegeben wird.

Umrechnung auf 15 mm. Das bekannte Verfahren von Crafts-Young läßt sich, wie sich aus dem Folgenden ergibt, auch auf die Umrechnung eines Unterdrucks auf 15 mm, dem normalen Siedepunkt bei Unterdruck, anwenden. In der Formel

$$C = x(760 - p)(273 + t)$$

ist x keine konstante Größe, sondern für jeden Druckunterschied verschieden. Bei seiner Anwendung auf die Umrechnung eines Siedepunktes bei Atmosphärendruck auf 760 mm ist jedoch der Fehler nicht groß, so daß bis zu Unterschieden von 25 mm von 760 mm für x ein Mittelwert benutzt werden kann. Anders verhält es sich bei Destillationen unter Unterdruck, weil hier der Temperaturwert eines Millimeter Druckes sehr viel größer ist. Deshalb ist es nicht zweckmäßig, in der Zurückführung eines Siedepunktes auf 15 mm über 4 mm unter oder über 15 mm hinauszugehen.

Bei der Umrechnung einer Siedetemperatur auf 760 mm Druck genügte es, die Verbindungen nach ihrer Konstitution in zwei Klassen zu teilen. Bei Verbindungen der einen Klasse

hat x den Mittelwert 0,00010, bei denen der anderen 0,00012. Für die Umrechnung auf 15 mm müssen dagegen, wie die nachfolgende Tabelle ergibt, die chemischen Verbindungen in mehrere Klassen gesondert werden.

Die Tabelle habe ich durch Interpolierung und Extrapolierung der in der Literatur vorhandenen genaueren Bestimmungen nach dem Dühringschen Gesetze berechnet. Die Literatur ist jedesmal beigefügt. Eine Reihe von Siedepunkten sind von E. Brauer im physik.-chemischen Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz ermittelt.

Bei der Zurückführung eines Unterdruckes auf 15 mm lautet die Crafts-Youngsche Formel:

$$C = x(15 - p)(273 + t),$$

worin t der annähernd abgeschätzte Siedepunkt bei 15 mm und x je nach Art der Verbindung verschieden ist. In der Tabelle ist x das Mittel aus der Berechnung der Siedepunktsänderungen von 14—15 mm und von 15—16 mm.

Der Korrektionswert C bedeutet die Temperaturgrade, die der beobachteten Siedetemperatur je nachdem zugezählt oder von ihr abgezogen werden müssen, um die Sättigungstemperatur bei 15 mm zu geben.

Tabelle

der Sättigungstemperaturen organischer Verbindungen bei 14, 15 und 16 mm Druck mit der Berechnung des Koeffizienten x für die Crafts-Youngsche Formel.

	Siedetemperatur bei				Koeffiz.	
	760 mm	14 mm	15 mm	16 mm	x	
Kohlenwasserstoffe, Äther, Oxyde, Senföle, Thiophenole, Sulfide, Nitrile, Säurechloride						
Isopentan	27,95°	−52,71°	−51,67°	−50,72°	0,004495	Young u. Thomas
n-Pentan	36,06	−45,91	−44,85	−43,88	0,00445	Young
Äthylbromid	38,46	−43,60	−42,54	−41,57	0,004405	Regnault
Diisopropyl	58,08	−29,82	−28,68	−27,64	0,004465	Young u. Forthy
Chloroform	61,26	−25,76	−24,64	−23,61	0,00433	Herz u. Rathmann
n-Hexan	69,00	−20,05	−18,90	−17,85	0,004329	Young u. Thomas
Tetrachlorkohlenstoff	76,82	−15,22	−14,03	−12,94	0,00440	Young
Benzol	80,49	−10,63	− 9,45	− 8,37	0,004245	Young

Fortsetzung

	Siedetemperatur bei				Koeffiz. x	
	760 mm	14 mm	15 mm	16 mm		
Cyclohexan	80,81°	−11,79°	−10,59°	−9,50°	0,00438	Young u. Forthy
n-Heptan	98,61	+ 3,15	+ 4,38	+5,51	0,00425	Young
Diisobutyl	109,22	11,45	12,71	13,86	0,00430	Young u. Forthy
Toluol	110,56	11,61	12,89	14,06	0,004285	Mangold
n-Octan	125,44	25,38	26,67	27,85	0,004145	Young
Chlorbenzol	132,05	27,83	29,18	30,41	0,00427	Young
Äthylbenzol	136,60	31,93	33,28	34,51	0,00416	Mangold
p-Xylol	138,40	34,41	35,75	36,98	0,00416	Neubeck
n-Nonan	149,48	44,01	45,37	46,61	0,00408	F. Krafft
α-Pinen	154,75	45,04	46,46	47,75	0,00424	Brauer
Brombenzol	156,04	46,10	47,52	48,82	0,00424	Young
p-Chlortoluol	162,4	52,86	54,28	55,57	0,00414	Feitler
Decylen	172,0	60,05	61,50	62,82	0,00414	Grosjean
n-Dekan	173	62,21	63,64	64,95	0,00407	F. Krafft
p-Bromtoluol	184,35	69,30	70,79	72,15	0,00414	Feitler
Jodbenzol	188,27	70,70	72,22	73,61	0,004215	Young
Naphtalin	217,96	93,89	95,49	96,95	0,00415	Allen; Crafts
p-Dibrombenzol	220,37	95,67	97,28	98,75	0,00416	Küster; Kruit
o-Nitrotoluol	220,96	102,52	104,05	105,45	0,00388	Kahlbaum
p-Nitrotoluol	239,0	112,25	113,89	115,38	0,004045	Kahlbaum
Diphenyl	254,48	128,67	130,29	131,77	0,003875	Jacquerod u. Wassmer
α-Chlornaphtalin	259,3	126,25	127,97	129,54	0,00410	Kahlbaum
o-Dinitrobenzol	318,14	176,25	178,08	179,75	0,003885	Lobry de Bruyn
Anthracen	ca. 351	184,21	186,31	188,23	0,004375	Stelzner
Äthyläther	34,60	−44,11	−43,09	−42,16	0,004285	Ramsay u. Young
Cineol	176,4	61,26	62,75	64,10	0,00423	Brauer
Safrol	234,5	112,81	114,38	115,81	0,00387	Brauer
Cumarin	301,72	161,25	163,13	164,84	0,004115	Brauer
Benzonitril	191,00	74,81	76,31	77,68	0,00411	Kahlbaum
Äthylsulfid	138,6	33,44	34,80	36,04	0,004225	Anschütz
Allylsenföl	150,70	47,17	48,51	49,73	0,00398	Kahlbaum
Phenylsenföl	220,41	98,28	99,86	101,30	0,004045	Kahlbaum
Thiophenol	169,5	58,37	59,81	61,12	0,004135	Bourgeois
Benzoylchlorid	197,21	80,59	82,10	83,47	0,004055	Anschütz
Im Mittel					0,004197	

	Siedetemperatur bei				Koeffiz. x	
	760 mm	14 mm	15 mm	16 mm		
Ketone						
Methylheptenon	173,11°	64,46°	65,86°	67,14°	0,003955	Brauer
Fenchon	193,53	74,57	76,11	77,51	0,004225	Brauer
β-Thujon	ca. 201	83,25	84,79	86,20	0,00413	Brauer
Acetophenon	202,38	85,79	87,30	88,67	0,00400	Kahlbaum
Menthon	ca. 209	88,04	89,61	91,04	0,00415	Brauer
Carvon	230,84	106,18	107,79	109,26	0,00402	Brauer
Benzophenon	305,89	168,32	170,10	169,94	0,003835	Jaquerod u. Wassmer
Dibenzylketon	330,5	190,08	191,91	193,58	0,003755	Young
Im Mittel					0,004009	
Ester und Amine						
Äthylacetat	77,12°	− 8,72°	− 7,61°	− 6,60°	0,003995	Young u. Thomas
Methylpropionat	79,82	− 6,98	− 5,86	− 4,84	0,004005	Young
Äthylisobutyrat	109,88	+17,15	+18,35	+19,44	0,00393	Schumann
Methyl-n-butyrat	102,86	10,31	11,51	12,60	0,004025	Young u. Thomas
Methyl-n-valerat	118,46	19,37	20,66	21,83	0,004185	Schumann
Äthyl-n-butyrat	119,61	23,33	24,58	25,72	0,004015	Schumann
Isopropylisobutyrat	120,78	22,68	23,95	25,11	0,004095	Young u. Forthy
Propyl-n-butyrat	142,47	42,64	43,93	45,11	0,003895	Schumann
Isobutylisobutyrat	146,51	42,66	44,00	45,22	0,004055	Schumann
Amylnitrat	147,50	45,92	47,23	48,43	0,003965	Anschütz
Isobutylvalerat	169,39	60,73	62,13	63,41	0,00400	Schumann
n-Amyl-n-butyrat	178,6	69,42	70,83	72,12	0,003925	Schumann
Acetessigs.-Äthylester	180,42	73,06	74,45	75,72	0,00383	Kahlbaum
Methylbenzoat	198,13	84,03	85,50	86,84	0,00393	Kahlbaum
Äthylbenzoat	212,08	94,05	95,57	96,96	0,003955	Brauer
Benzylacetat	215,54	99,91	101,40	102,76	0,003815	Brauer
Methylsalicylat	223,03	102,01	103,57	105,00	0,003985	Ramsay u. Young
Äthylsalicylat	233,75	110,76	112,35	113,80	0,00394	Kahlbaum
Isoamylbenzoat	260,93	133,12	134,76	136,26	0,00385	Brauer
Zimts.-Äthylester	261,58	132,77	134,43	135,95	0,003905	Brauer
Triäthylamin	89,50	− 3,61	− 2,40	− 1,30	0,004265	Lattey; Kohnstamm u. Timmermans
Pyridin	115,50	+18,84	+20,09	+21,23	0,004095	Timmermans; v. Zawidzki
Anilin	184,10	74,99	76,40	77,69	0,00386	Neubeck

Fortsetzung

	Siedetemperatur bei				Koeffiz. x	
	760 mm	14 mm	15 mm	16 mm		
Dimethylanilin	193,19°	80,40°	81,86°	83,19°	0,00393	Kahlbaum
Methylanilin	194,36	85,54	86,94	88,22	0,00422	Kahlbaum
m-Toluidin	203,3	91,21	92,66	93,98	0,003785	Kahlbaum
Äthylanilin	204,0	90,77	92,23	93,57	0,00383	Kahlbaum
o-Chloranilin	208,8	91,25	92,77	94,16	0,00397	Kahlbaum
Dimethyl-p-toluidin	210,2	92,75	94,27	95,65	0,00395	Kahlbaum
Diäthylanilin	215,90	99,40	100,90	102,27	0,003845	Kahlbaum
m-Chloranilin	228,64	109,39	110,93	112,34	0,003835	Kahlbaum
Chinolin	237,73	111,32	112,95	114,44	0,004045	Young
Im Mittel					0,003967	
Aldehyde						
Chloral	97,83°	5,88°	7,07°	8,15°	0,004065	Ramsay u. Young
Bromal	174,0	65,40	66,80	68,08	0,003945	Kahlbaum
Benzaldehyd	178,07	66,45	67,89	69,21	0,004045	Brauer
Salicylaldehyd	196,70	80,10	81,61	82,98	0,00373	Anschütz; Louguinine
Citronellal	206,93	89,91	91,42	92,80	0,00397	Brauer
Citral	ca. 228	110,62	112,15	113,56	0,00379	Brauer
Im Mittel					0,003924	
Phenole						
Phenol	182,24°	79,03°	80,36°	81,58°	0,003605	Kahlbaum
Eugenol	252,66	130,45	132,03	133,47	0,00373	Schimmel & Co.
Isoeugenol	266,52	138,58	140,23	141,74	0,003825	Brauer
Im Mittel					0,003720	
Säuren						
Propionsäure	140,35°	45,67°	46,90°	48,06°	0,00374	G. C. Schmidt
Isobuttersäure	154,35	60,08	61,38	62,56	0,00371	Kahlbaum
n-Buttersäure	162,20	65,59	66,85	68,04	0,003635	G. C. Schmidt
n-Valeriansäure	184,8	86,83	88,10	89,30	0,00342	Kahlbaum
Isocapronsäure	199,7	100,01	101,38	102,63	0,00350	Kahlbaum
n-Capronsäure	205,7	104,31	105,80	106,97	0,00352	Kahlbaum
Benzoesäure	249	138,89	140,40	141,78	0,003495	Kahlbaum
Im Mittel					0,003574	

	Siedetemperatur bei				Koeffiz. x	
	760 mm	14 mm	15 mm	16 mm		
Alkohole						
Methylalkohol	64,88°	−11,03°	−10,04°	−9,11°	0,00365	Ramsay u. Young
Äthylalkohol	78,30	+ 2,75	+ 3,76	+4,69	0,00351	Merriman
Isopropylalkohol	82,42	7,28	8,26	9,18	0,003375	Doroszewski u. Polanski
Trimethylcarbinol	82,57	4,34	5,36	6,32	0,003555	Doroszewski u. Polanski
n-Propylalkohol	97,52	19,04	20,05	21,01	0,00332	Young
Isobutylalkohol	107,34	26,78	27,83	28,82	0,00339	G. C. Schmidt
n-Butylalkohol	117,04	36,19	37,24	38,23	0,003255	Kahlbaum
β,γ-Hexenol	156,12	63,29	64,49	65,58	0,003395	Brauer
Linalool	198,3	90,09	91,49	92,77	0,00367	Brauer
Benzylalkohol	204,5	98,22	99,59	100,84	0,00352	Brauer
Citronellol	224,42	114,74	116,16	117,45	0,003485	Brauer
Zimtalkohol	ca. 256,6	139,4	140,93	142,33	0,00354	Brauer
Glycerin	290	173,34	174,86	176,29	0,00329	Richardson
Im Mittel					0,003458	
Chinone						
Anthrachinon	ca. 377	238,92°	240,42°	241,81°	0,002835	Stelzner
Hydrazone						
Acetonphenylhydrazon $(CH_3)_2C{=}N{-}NHC_6H_5$	Dissoz.	137,52°	138,80°	140,00°	0,00301	Blanksma

Eintritt von Cl, Br, J oder NO_2 in eine Verbindung ändert den Koeffizienten weniger als Isomerie.

Hiernach ist in der Umrechnungsformel für 15 mm Druck

$$C = x(15 - p)(273 + t)$$

für x zu setzen:

0,004187 bei Kohlenwasserstoffen, Äthern, Oxyden, Senfölen, Thiophenolen (Mercaptanen), Sulfiden, Nitrilen, Säurechloriden,

0,004009 bei Ketonen,

0,003946 bei Estern, Aminen und Aldehyden,

0,003720 bei Phenolen,

0,003574 bei Säuren,
0,003458 bei Alkoholen,
0,00301 bei Hydrazonen,
0,002835 bei Chinonen.

Für beide Umrechnungen, sowohl für die auf 760 mm Druck als auch die auf 15 mm, kann einige Genauigkeit nur dann erwartet werden, wenn keine Dissoziation oder andere Umsetzung stattfindet.

Die Umrechnung auf 15 mm nach der oben gegebenen Formel hat nicht den Zweck, irgendwelchen beliebigen Unterdruck auf diesen Druck zurückzuführen, sondern sie ist so gedacht, daß bei der Bestimmung die Luftpumpe durch Luftzuführung auf nahezu 15 mm eingestellt wird, so daß der Druck an dem Manometer, das an dem Siederohr angebracht sein muß, nur wenig von 15 mm abweicht. Nach einiger Übung ist das leicht zu erreichen.

Rechnungsbeispiele:

1. Die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 16 mm Druck ist $-17{,}85^\circ$ und bei 15 mm $-18{,}90^\circ$. Danach ist

$$C = 0{,}004187\,(15 - 16)(273 - 18{,}90)$$

oder gleich $-1{,}08^\circ$. Diese Temperaturgrade zu $-17{,}85^\circ$ gefügt, gibt $-18{,}93^\circ$ statt $-18{,}90^\circ$.

2. Die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 14 mm Druck ist $-20{,}05^\circ$, wonach $C = +1{,}08^\circ$ ist, und der Siedepunkt bei 15 mm berechnet sich zu $-20{,}05 + 1{,}08 = -18{,}97^\circ$ statt $-18{,}90^\circ$.

Beide Beispiele sind absichtlich nicht günstig gewählt, denn der wahre Koeffizient x für n-Hexan ist 0,004329, während der hier benutzte mittlere Koeffizient 0,004187 ist. Die folgenden zwei Beispiele sollen zeigen, wie groß die Ungenauigkeit wird, wenn der Versuchsdruck von 15 mm weiter abliegt.

3. Gegeben ist die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 19 mm zu $-15{,}05^\circ$. Danach ist $C = -4{,}26^\circ$, und der Siedepunkt bei 15 mm berechnet sich zu $-15{,}05 - 4{,}26 = -19{,}13^\circ$ statt $-18{,}90^\circ$.

4. Gegeben ist die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 11 mm zu $-23{,}55^\circ$, wonach $C = +4{,}26^\circ$, und der Siedepunkt

bei 15 mm gleich $-23{,}55^0 + 4{,}26^0$ oder gleich $-19{,}29^0$ ist statt $-18{,}90^0$.

Im dritten Beispiel wirken die Abweichung des benutzten mittleren Koeffizienten vom wahren Koeffizienten und die durch die Umrechnung auf 4 mm veranlaßte Ungenauigkeit auf das Resultat entgegengesetzt, während im vierten Beispiel sich beide Ungenauigkeiten addieren, daher hier der größere Fehler. Das vierte Beispiel zeigt zugleich, wie groß höchsten Falles der Umrechnungsfehler werden kann, wenn der Unterschied zwischen dem Druck von 15 mm und dem Versuchsdruck bis zu 4 mm beträgt und außerdem der Unterschied zwischen dem mittleren Koeffizienten x und dem wahren groß ist.

Die vorstehende Anweisung gilt, wenn nur die eine Siedepunktsbestimmung bei annähernd 15 mm Druck vorliegt. Ein genaueres Resultat erhält man jedoch, wenn man von dem vorliegenden Körper wenigstens zwei Bestimmungen ausführt, die eine zwischen 10 und 20 mm Druck, die andere weiter entfernt, etwa zwischen 100 und 200 mm. Es kann dann mit Hilfe des Dühringschen[1]) Gesetzes nicht nur der Siedepunkt bei genau 15 mm Druck, sondern auch die ganze Siedepunktskurve genau berechnet werden.

Bei der Siedepunktsbestimmung ist darauf zu achten, daß der Fehler in der Druckbestimmung möglichst verringert wird, der durch die Dampfstauung bei der Unterdruckdestillation entsteht.[2])

---

[1]) C. v. Rechenberg, Ulrich Dührings Gesetz der druckgleichen Siedetemperaturen. Z. f. physik. Chem. **95**, 154 (1920).

[2]) C. v. Rechenberg u. E. Brauer, Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck. Z. f. physik. Chem. **95**, 184 (1920).

Über o-, m- und p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure;

von

J. Tröger und **G. Lange.**

(Eingegangen am 28. August 1920.)

Durch einen Zufall waren J. Tröger und W. Hille[1]) beim Einleiten von SO_2-Gas in eine Lösung von m-Toluoldiazoniumsalz zu einem in Wasser unlöslichen blutroten Reaktionsprodukte gelangt, das später als m-Toluolazo-m-toluol-p-hydrazinsulfosäure, $C_7H_7N:NC_7H_6NH.NHSO_3H$, erkannt wurde. Analoge Versuche, bei denen SO_2 in Diazoniumsalzlösungen, die aus anderen primären Aminen bereitet waren, eingeleitet wurde, ließen erkennen, daß jene Methode einer allgemeinen Anwendung nicht fähig ist, sondern daß man nur noch bei dem Benzoldiazoniumsalz zu einer Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure gelangt, wenn man bei deren Darstellung ganz bestimmte Versuchsbedingungen einhält. Wie nun J. Tröger und G. Puttkammer[2]) und J. Tröger und Westerkamp[3]) gezeigt, lassen sich solche Hydrazinsulfosäuren auch auf rein synthetischem Wege aufbauen. Man gelangt hierbei zu intensiv farbigen Verbindungen, deren Farbe zwischen Tiefrot, Rotbraun, Indigoblau und Violett schwankt und von dem gewählten Arylreste abhängig ist. Auf dem zweiten Wege gelingt es auch, Hydrazinsulfosäuren darzustellen, bei denen die Arylreste an der Azo- und der Hydrazingruppe verschiedene sind. Die Ausbeuten an solchen Hydrazinsulfosäuren sind nach dem zweiten, zuerst von J. Tröger und G. Puttkammer angewandten Verfahren sehr schwankend und hängen in erster Line von der leichteren oder schwierigeren Diazotierungsfähigkeit der als Ausgangsmaterial dienenden Aminoazokörper ab. So gelang z. B. die Diazotierung des p-Chlor-

[1]) Dies. Journ. [2] **68**, 297.
[2]) Ber. **40**, 209.
[3]) Arch. Pharm. **247**, 657.

benzolazo-α-naphtylamins, $ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH_2$, wie J. Tröger und J. Piotrowski[1]) gezeigt haben, nur unter Anwendung von Druck bei 45°. Für die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Hydrazinsulfosäuren ließ sich beim o- und m-Toluolazo-α-naphtylamin die Diazotierung in der Kälte in normaler Weise durchführen, während die Diazotierung der entsprehenden p-Verbindung am besten bei 20° und auch nur in unvollkommener Weise erfolgte. Zwecks Darstellung der Hydrazinsulfosäuren wurden die aus den Aminoverbindungen resultierenden Diazoniumsalzlösungen in eine alkalisch gehaltene Kaliumsulfitlösung filtriert, die abgeschiedenen sulfosauren Salze von der Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)N_2C_{10}H_6N_2SO_3K$ mittels Schwefelammon reduziert und durch Zufügen von Mineralsäuren die Hydrazinsulfosäuren von der Formel $C_6H_4(CH_3)N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$ abgeschieden. Die Farbe der drei isomeren Sulfosäuren schwankte zwischen schön Violett und Schwarzviolett und ist von der mehr oder minder kompakten Beschaffenheit des Reaktionsproduktes abhängig. Die Alkalisalze dieser neuen Hydrazinsulfosäuren unterliegen relativ leicht einer Spaltung, so daß man bei der Reinigung der Sulfosäuren sehr vorsichtig zu Werke gehen muß. Mit aromatischen Aldehyden kondensieren sich diese Hydrazinsulfosäuren zu Hydrazonen von der allgemeinen Formel $C_6H_4(CH_3)N_2C_{10}H_6NH.N:CHR$, hierbei muß aber die Erhitzungsdauer nur kurz gewählt werden, auch sind die p- und m-Verbindung empfindlicher als die o-Verbindung. Die Hydrazonsalzlösungen sind alle tiefblau, die freien Hydrazone braun bzw. braunrot und schwierig zu krystallisieren.

Experimenteller Teil.

p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $CH_3C_6H_4N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3H$. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung diente das von Welseley und Benedict[2]) zuerst beschriebene p-Toluolazo-α-naphtylamin, das sowohl nach der Methode der genannten Verfasser als auch nach der von Normann[3]) für die Darstellung der o,β- und der m,β-Isomeren,

[1]) Arch. Pharm. **255**, 157. [2]) Ber. **12**, 229.
[3]) Journ. Chem. Soc. **101**, 1913—1923.

sowie schließlich nach dem von Charrier[1]) für Darstellung des p,α-Isomeren angegebenen Verfahren bereitet wurde und in bester Ausbeute nach Charrier erhalten wurde. Zwecks Diazotierung des p-Toluolazo-α-naphtylamins, das den von oben genannten Autoren angegebenen Schmp. 145° zeigte, sind zahlreiche Wege versucht worden, bei niederer (0°), bei hoher Temperatur (40°), mit und ohne Anwendung von Druck, mit Nitritlösung, mit festem Nitrit, mit N_2O_3-Gas wurde die Diazotierung versucht; aber nie gelang es, zu einer völlig klaren Diazoniumsalzlösung zu kommen. Am besten noch verlief die Diazotierung, wenn man bei 20° zu einem durch starkes Rühren möglichst in Lösung gebrachten Gemische von 15 g Base mit 45 g HCl (25%) und 500 g Wasser in 2—3 Portionen gepulvertes Nitrit (im ganzen 2 g) einträgt und das kräftige Rühren etwa noch eine Stunde lang fortsetzt. Filtriert man nach dieser Zeit die dunkelbraune Diazolösung in eine durch Kaliumcarbonat alkalisch gehaltene Kaliumsulfitlösung, so erfolgt sofort die Abscheidung des labilen Kaliumsalzes der p-Toluolazo-α-naphtyldiazosulfosäure, $C_7H_7N_2C_{10}H_6N_2SO_3K$, in Form amorpher rotbrauner Flocken. Nach etwa eintägigem Stehen ist die Umlagerung des labilen in das dunkelbraune stabile Salz erfolgt. Zwecks Reduktion wurde das abgesaugte, aber noch feuchte Salz mit der etwa gleichen Gewichtsmenge Schwefelammonlösung gut verrieben und mit der 35fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln $^1/_2$ Stunde erhitzt, dann kocht man das Ganze kurz auf und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2.C_{10}H_6NH.NH.SO_3K$, in schönen langen (2—5 mm) hellbraunen Nadeln ab, das nochmals aus Wasser krystallisiert und zur Analyse im Vakuum getrocknet wurde. Die Analysen bestätigen die vermutete Zusammensetzung.

I. 0,1216 g gaben beim Verbrennen mit $PbCrO_4$ 0,2314 g CO_2 und 0,0396 g H_2O, entsprechend 51,90% C und 3,64% H.
II. 0,1701 g gaben 21,5 ccm N bei 20° und 760 mm, entspr. 14,38% N.
III. 0,1613 g gaben 0,0359 g K_2SO_4, entsprechend 9,99% K.

Es berechnen sich auf die obige Salzformel folgende Werte:
C = 51,73%; H = 3,84%; N = 14,20%; K = 9,93%.

[1]) Gaz. chim. ital. 40, II, 132.

Läßt man die bei der Reduktion mit Schwefelammon erhaltene Kaliumsalzlösung direkt heiß in konzentrierte Salzsäure filtrieren, so erhält man die freie Hydrazinsulfosäure in amorphen, prächtig blau gefärbten Flocken. Zur Reinigung von etwa beigemengtem Schwefel trägt man die freie Säure in eine konzentrierte wäßrige Kaliumacetatlösung ein, digeriert in der Wärme und fällt die Hydrazinsulfosäure aus dem Filtrate mittels Salzsäure von neuem aus. Man erhält so die p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2 . C_{10}H_6NH.NH.SO_3H$, in schön blauvioletten Flocken, die man zur Analyse zweckmäßig im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure trocknet. Die Säure zeigt dann eine schwarzviolette Farbe und nimmt beim Reiben im Mörser einen bronzefarbenen, metallischen Glanz an; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkoholischer Salzsäure.

I. 0, 1744 g gaben 0,3655 g CO_2 und 0,0737 g H_2O, entsprechend 57,16% C und 4,72% H.

II. 0,1237 g gaben 17,2 ccm N bei 22° und 766 mm, entsprechend 15,8% N.

III. 0,1923 g gaben 0,1274 g $BaSO_4$, entsprechend 9,10% S.

Die Formel $C_{17}H_{16}N_4O_3S$ verlangt C = 57,30%; H = 4,49%; N = 15,72%; S = 8,99%.

Nachstehend seien einige Umsetzungen erwähnt, bei denen die genannte Hydrazinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden unter gleichzeitiger Abspaltung des Sulfosäurerestes zu Hydrazonen kondensiert wird.

$$C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H + R.CHO = C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHR + H_2SO_4.$$

o-Oxybenzyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_6H_4OH$, man gibt zu äquimolekularen Mengen der Hydrazinsulfosäure und Salicylaldehyd nur so viel alkoholische Salzsäure, daß das Gemisch durchfeuchtet ist. In der Kälte tritt bereits eine königsblaue Farbe auf, die beim Erhitzen bei Wasserbadtemperatur nach Violett umschlägt. Nach 15 Minuten langem Erwärmen läßt man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und saugt dann das Reaktionsprodukt scharf ab, mit wenig alkoholischem HCl es nachwaschend. Das so erhaltene Hydrazonsalz setzt man mit wäßrigem Ammoniak in das dunkelrot bis kaffeebraun gefärbte

freie Hydrazon um, was am besten durch Digerieren auf dem Wasserbade geschieht. Aus Aceton unter Zusatz von wenig Wasser erhält man beim Krystallisieren das Hydrazon in dunkelrotbraunen prismatischen Nadeln vom Schmp. 166,5°.

I. 0,1222 g gaben 0,3388 g CO_2 und 0,0585 g H_2O, entsprechend 75,61% C und 5,35% H.

II. 0,1572 g gaben 20,4 ccm N bei 20° und 756 mm, entsprechend 14,69% N.

Die Formel $C_{24}H_{20}N_4O$ verlangt C = 75,76%; H = 5,3%; N = 14,73%.

Zu dem reinen Chlorhydrat dieses Hydrazons, $C_{24}H_{20}N_4O.HCl$, gelangt man, wenn man das Hydrazon einige Minuten mit alkoholischer HCl auf dem Wasserbade digeriert. Das nach längerem Stehen gesammelte Salz bildet ein dunkelmoosgrünes Krystallpulver, die Lösung in alkoholischer HCl erscheint tiefblau. Zur Analyse diente das im Vakuumexsiccator getrocknete Salz.

0,1596 g gaben 0,0546 g AgCl = 8,45% Cl (berechnet 8,51%).

Cinnamyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_{26}H_{22}N_4 = C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.CH:CHC_6H_5$; man erhitzt die Hydrazinsulfosäure und Zimmtaldehyd nach dem Durchfeuchten mit wenig alkoholischer HCl 10 Minuten auf dem Wasserbade. Bereits in der Kälte erfolgte das Auftreten einer tiefblauen Färbung, die beim Erwärmen in Tiefviolett bzw. Tiefblaugrün umschlug. Aus dem scharf abgesaugten festen Hydrazonsalz erhält man durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak bei Wasserbadwärme das tiefrote freie Hydrazon. Krystallisieren aus wasserhaltigem Aceton liefert das Produkt in dunkelrotbraunen prismatischen Krystallen, die unter dem Mikroskope terrasienafarben erscheinen und bei 168,5° unter vorherigem Sintern schmelzen.

I. 0,1010 g gaben 0,2956 g CO_2 und 0,0518 g H_2O, entsprechend 79,82% C und 5,73% H.

II. 0,1210 g gaben 15,8 ccm N bei 20° und 752 mm, entsprechend 14,70% N.

Die Formel $C_{26}H_{22}N_4$ verlangt 79,96% C; 5,68% H; 14,36% N.

Das entsprechende Chlorhydrat, $C_{26}H_{22}N_4.HCl$, wird analog dem oben beschriebenen Chlorhydrat gewonnen. Es bildet ein schwärzliches Pulver mit grünlichem Oberflächen-

schimmer. Durch die Analyse findet die vorstehende Formel ihre Bestätigung.

0,0886 g gaben 0,0301 g AgCl, entsprechend 8,4% Cl (ber. 8,32%).

Anisyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_{25}H_{22}N_4O = C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.C_6H_4(OCH_3)$, entsteht aus der Hydrazinsulfosäure, Anisaldehyd und alkoholischer HCl beim halbstündigen Erhitzen. Das dunkelblaue Hydrazonsalz liefert ein dunkelbraunes Hydrazon, das man aus verdünntem Alkohol in kleinen braunen, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 156° erhält.

0,1032 g gaben 0,2876 g CO_2 und 0,0524 g H_2O, entspr. 76,01% C und 5,68% H (ber. C = 76,11%; H = 5,58%).

Das Chlorhydrat, $C_{25}H_{22}N_4O.HCl$ bildet derbe, schwarzgrüne Krystalle. Eine N-Bestimmung bestätigte diese Formel.

0,1120 g Chlorhydrat gaben 13,0 ccm bei 20° und 760 mm, entsprechend 13,20% N (ber. 13,00%).

p-Tolyliden-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_{25}H_{22}N_4 = C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.C_6H_4CH_3$, aus p-Tolylaldehyd gewonnen; Erhitzungsdauer 20 Minuten. Kurze, scharfkantige prismatische, schwarzbraune, bei 159° schmelzende Krystalle, aus wäßrigem Aceton.

I. 0,1250 g gaben 0,3634 g CO_2 und 0,0663 g H_2O, entsprechend 79,29% C und 5,93% H.

II. 0,1010 g gaben 13,0 ccm N bei 18° und 755 mm, entsprechend 14,67% N (ber. C = 79,33%; H = 5,86%; N = 14,81%).

Das Chlorhydrat, $C_{25}H_{22}N_4.HCl$, bildet blauschwarze Kryställchen.

0,1102 g gaben 0,0375 g AgCl, entspr. 8,42% Cl (ber. 8,55%).

Zur Gewinnung der o-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure war das bisher noch unbekannte o-Toluolazo-α-naphtylamin, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH_2$, nötig, dessen Darstellung in der Hauptsache nach der oben für das p-Isomere angegebenen Charrierschen[1]) Methode erfolgte. Da, wenn genannte Methode genau eingehalten wird, als Verunreinigung leicht kresolartige Stoffe auftreten, so empfiehlt sich zur Darstellung dieser Base folgende Abänderung. Man bereitet sich zunächst aus 10 g

[1]) A. a. O.

o-Toluidin, 45 g HCl (25%) und der genau berechneten Menge $NaNO_2$ bei + 1° eine Diazolösung, die man aus einer kleinen, mit Eis gekühlten Pipette von Zeit zu Zeit in kleinen Anteilen (bis 5 ccm) in eine auf 45° gehaltene alkoholische α-Naphtylaminlösung einfließen läßt. Wenn die Hälfte der Diazolösung eingetragen, erfolgt meistens schon die Abscheidung des o-Toluolazo-α-naphtylaminchlorhydrates in der Wärme und die Kupplung läßt sich auch meist ungestört zu Ende führen. Macht sich hingegen gegen Ende des Versuches eine N_2-Entwicklung bemerkbar, so gibt man das Reaktionsgemisch auf einmal zu der kalten noch nicht zur Umsetzung gelangten Toluoldiazoniumlösung und kühlt sofort das Gemisch gut ab. Das nach kurzer Zeit abgeschiedene Chlorid der Base läßt man dann noch einige Stunden unter guter Kühlung stehen, darauf saugt man es ab und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol (1 : 3) um. Das in blauvioletten, büschelförmig angeordneten Nadeln resultierende Chlorid liefert beim Übergießen mit wäßrigem Ammonik die zinnoberrote Base, häufig in etwas klebrigem Zustande, der sich beim längeren Stehen oder beim öfteren Durcharbeiten der Base mit Wasser und Ammoniak verliert. Nach dem Krystallisieren aus Ligroin bildet die Base lange hellrote, seideglänzende, bei 99° schmelzende Nadeln. In Alkohol, Äther, Benzol und Aceton ist die Base leicht, in Ligroin schwer, in Wasser unlöslich.

I. 0,0993 g gaben 0,2834 g CO_2 und 0,0540 g H_2O, entsprechend 77,88% C und 6,09% H.

II. 0,1253 g gaben 0,3592 g CO_2 und 0,0654 g H_2O, entsprechend 78,18% C und 5,84% H.

III. 0,1244 g gaben 18,05 ccm N bei 21° und 741 mm, entsprechend 16,01% N.

Ber. auf die Formel $C_{17}H_{15}N_3$ C = 78,12%; H = 5,79%; N = 16,09%.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N_3.HCl$, violette Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen grünen Schimmer annahmen.

I. 0,1210 g Salz gaben 0,3039 g CO_2 und 0,0599 g H_2O, entspr. 68,5% C und 5,54% H.

II. 0,1198 g gaben 0,0568 g AgCl, entsprechend 11,72% Cl.

Die Formel $C_{17}H_{15}N_3.HCl$ verlangt C = 68,57%; H = 5,43%; N = 11,92%.

Sulfat, $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4 + 3\,H_2O$, durch Digerieren der reinen Base mit sehr verdünnter H_2SO_4 als blaßviolettes, krystallinisches Produkt erhalten.

Analysen des H_2O-haltigen Salzes:

I. 0,1130 g Salz verloren 0,0093 g bei 100°, entsprechend 8,23% H_2O (ber. 8,01%).

II. 0,1247 g exsiccatortrockenes Salz gaben 13,7 ccm N bei 16° und 744 mm, entsprechend 12,47% N (ber. 12,46%).

III. 0,1104 g entwässertes Salz gaben 12,9 ccm N bei 20° und 764 mm, entsprechend 13,36% N, [berechnet auf die Formel $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4$ ist N = 13,54%].

Das Nitrat, analog dargestellt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bildet schwarzgrüne, in durchfallendem Lichte smaragdgrün erscheinende Krystalle.

Zwecks Bereitung der o-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$, wurde zunächst die oben beschriebene neue Base, das o-Toluolazo-α-naphtylämin mit einem Säureüberschuß und festem, pulverisiertem $NaNO_2$ bei 1° diazotiert und die Diazolösung in eine alkalisch gehaltene Kaliumsulfitlösung unter Rühren eingetragen. Wenn man in Gegenwart von viel Wasser und unter kräftigem Rühren diazotiert, ist die Diazotierung in 20 bis 30 Minuten beendet und neben der tiefbraunen Diazolösung entsteht nur eine relativ geringe Menge eines braunen, in Wasser unlöslichen Nebenproduktes. Das beim Einfließen der Diazolösung in die Sulfitlösung zunächt entstehende labile Kaliumsalz der o-Toluolazo-α-naphtyldiazosulfosäure ist rot und wandelt sich nach längerem Stehen in das stabile rostbraune Salz um. Zwecks Überführung des letzteren in das Kaliumsalz der entsprechenden Hydrazinsulfsäure verreibt man 10 Teile des feuchten Salzes mit 10 Teilen Schwefelammonlösung, erwärmt nach Zusatz der 25fachen Menge Wasser $^1/_2$ Stunde, kocht dann kurz auf und filtriert die noch heiße Flüssigkeit. Aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich dann hellbraune, seideglänzende Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren das reine Kaliumsalz der o-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3K$ sind.

I. 0,1340 g Salz gaben 0,2545 g CO_2 und 0,0455 g H_2O, entspr. 51,80% C und 3,80% H.

II. 0,1206 g gaben 15,05 ccm N bei 20° und 760 mm, entsprechend 14,24% N.

III. 0,1123 g gaben 0,0244 g K_2SO_4 entsprechend 9,77% K.

Die Formel $C_{17}H_{15}N_4SO_3K$ verlangt C = 51,73%; H = 3,84%; N = 14,20%; K = 9,93%.

Die freie o-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3H$, erhält man aus dem Kaliumsalz durch Umsetzen mit Salzsäure, sie bildet schwarzviolette, amorphe Flocken und wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet.

I. 0,1178 g gaben 0,2469 g CO_2 und 0,0483 g H_2O, entsprechend 57,15% C und 4,59% H.

II. 0,1041 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 750 mm, entspr. 15,8% N.

III. 0,1214 g gaben 0,0791 g $BaSO_4$, entsprechend 8,95% S.

Die Formel $C_{17}H_{16}N_4O_3S$ verlangt C = 57,3%; H = 4,49%; N = 15,72%; S = 8,99%.

Aus dieser Hydrazinsulfosäure erhält man in analoger Weise wie bei dem entsprechenden p-Isomeren mit aromatischen Aldehyden Kondensationsprodukte, bei deren Darstellung die Erhitzungszeit nicht so sorgfältig eingehalten zu werden braucht, deren Krystallisation allerdings einige Schwierigkeiten bereitet. Am besten eignet sich hierzu ein Gemisch von Wasser und Aceton.

o-Oxybenzyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4OH$. Beim Erwärmen eines Gemisches der Hydrazinsulfosäure mit Salicylaldehyd und wenig alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade entstehend. Nach $^1/_4$stündigem Erwärmen und mehrstündigem Stehen setzt man das tiefblaue Hydrazonsalz, nachdem man es durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit wäßrigem Ammoniak um und reinigt das freie Hydrazon durch Krystallisieren aus wäßrigem Aceton. Es bildet dunkelbraune, derbe, bei 162° schmelzende Krystalle.

I. 0,1444 g gaben 0,4019 g CO_2 und 0,0677 g H_2O, entsprechend 75,91% C und 5,24% H.

II. 0,1216 g gaben 15,4 ccm N bei 16° und 762 mm, entspr. 14,77% N.

Ber. auf die Formel $C_{24}H_{20}N_4O$ ist C = 75,76%; H = 5,30%; N = 14,73%.

Das entsprechende Chlorhydrat, $C_{24}H_{20}N_4O:HCl$ bildet ein blaugrünes Krystallpulver.

0,0997 g gaben 0,0338 g AgCl, entspr. 8,38% Cl (ber. 8,51%).

Cinnamyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N{:}CH.CH{:}CHC_6H_5$, aus der Hydrazinsulfosäure, Zimtaldehyd analog den anderen Hydrazonen bereitet; Erhitzungsdauer 10 Minuten. Braune prismatische, bei 170° schmelzende Krystalle, aus Aceton.

I. 0,1075 g gaben 0,3149 g CO_2 und 0,0541 g H_2O, entsprechend 79,89% C und 5,63% H.

II. 0,1332 g gaben 16,8 ccm N bei 20° und 764 mm, entsprechend 14,44% N.

Die Formel $C_{26}H_{22}N_4$ verlangt C = 79,96%; H = 5,68%; N = 14,36%.

Das Chlorhydrat, $C_{26}H_{22}N_4.HCl$, bildet ein derbes, schwärzliches Krystallpulver.

0,125 g gaben 14,5 ccm N bei 22° und 766 mm, entspr. 13,18% N (ber. 13,12%).

Anisyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N{:}CH.C_6H_4(OCH_3)$, das bei der Kondensation mittels Anisaldehyd entstehende Hydrazonsalz zeigt in Lösung eine rein blaue Farbe, das freie Hydrazon bildet aus wäßrigem Aceton braune glänzende, bei 153° schmelzende Blättchen.

0,1207 g gaben 0,3359 g CO_2 und 0,0620 g H_2O, entspr. 75,90% C und 5,75% H.

Die Formel $C_{25}H_{22}N_4O$ verlangt 76,11% C und 5,63% H.

Chlorhydrat, $C_{25}H_{22}N_4O.HCl$, kleine, tiefblaue Kryställchen.

I. 0,1015 g gaben 11,6 ccm N bei 760 mm und 22°, entsprechend 12,88% N (ber. 13,0%).

II. 0,1211 g gaben 0,0397 g AgCl, entspr. 8,11% Cl (ber. 8,23%).

p-Tolyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_7H_7$, mit p-Tolylaldehyd erhalten, kaffeebraun glänzende Kryställchen, aus wäßrigem Aceton, Schmp. 152°.

I. 0,1304 g gaben 0,3798 g CO_2 und 0,0669 g H_2O, entsprechend 79,44% C und 5,74% H (ber. 79,33% C, 5,86% H).

II. 0,1192 g gaben 15,6 ccm N bei 18° und 750 mm, entsprechend 14,84% N (ber. 14,81% N).

Chlorhydrat, $C_{25}H_{22}N_4.HCl$, schwarzes, glänzendes Krystallpulver.

I. 0,1206 g gaben 14,6 ccm N bei 22° und 758 mm, entprechend 13,61% N (ber. 13,51%).

II. 0,1304 g gaben 0,0453 g AgCl, entspr. 8,59% Cl (ber. 8,55% Cl).

Zur Darstellung der m-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure schließlich diente das bisher noch unbekannte m-Toluolazo-α-naphtylamin, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH_2$. Dasselbe wurde nach der oben zitierten Charrierschen Methode bereitet durch Einfließenlassen einer m-Toluoldiazoniumchloridlösung in eine auf 45° gehaltene alkoholische α-Naphtylaminlösung. Man läßt die Diazolösung zweckmäßig langsam aus einer Bürette zufließen. Sollte gegen Ende der Kuppelung eine schwache N-Entwicklung sich bemerkbar machen, so fügt man den Rest der Diazolösung auf einmal zu und kühlt das Gemisch ab. Bereits nach kurzem Stehen erfolgt dann die Abscheidung des salzsauren Salzes des m-Toluolazo-α-naphtylamins in Form einer blauvioletten Masse, die das ganze Gefäß erfüllt. Die aus dem abgesaugten Salz durch Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak entstehende freie Base ist zinnoberrot gefärbt und wird durch mehrmaliges Durcharbeiten mit Wasser und Ammoniak und schließlich durch Reinigen aus Ligroin in Form blutroter scharfkantiger Krystalle gewonnen, die einen bläulichen Schimmer zeigen und bei 107° schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Base löslich.

I. 0,1330 g gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0701 g H_2O, entsprechend 77,96% C und 5,90% H (ber. 78,12% C; 5,79% H).
II. 0,1569 g gaben 22,3 ccm N bei 22° und 768 mm, entsprechend 16,19% N (ber. 16,19% N).
III. 0,1324 g gaben 18,6 ccm N bei 21° und 764 mm, entsprechend 16,00% N.

Nitrat, $C_{17}H_{15}N_4.HNO_3$, entsteht, wenn man obige Base mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte digeriert. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man das Salz in blauvioletten kleinen Nädelchen.

I. 0,1355 g gaben 20,6 ccm N bei 20° und 750 mm, entsprechend 17,07% N.
II. 0,1170 g gaben 17,6 ccm N bei 20° und 760 mm, entsprechend 17,12% N (ber. 17,29% N).

Chlorid, $C_{17}H_{15}N_4.HCl + 2H_2O$, man behandelt die freie Base mit verdünnter HCl bei Wasserbadwärme und krystallisiert das nach dem Erkalten abgeschiedene blaßviolette Salz aus verdünntem Alkohol. Man gewinnt es so in schwarzen, seideglänzenden Nadeln, die grünlichen Oberflächenschimmer zeigen.

Beim Trocknen bei 105° erfolgte die Abspaltung des Krystallwassers.

I. 0,1418 g Salz verloren 0,0153 g H_2O, entspr. 10,79% H_2O.
II. 0,1261 g Salz verloren 0,0136 g H_2O, entspr. 10,78% H_2O.
III. 0,1754 g Salz verloren 0,0194 g H_2O, entspr. 11,06% H_2O.
Die Formel $C_{17}H_{15}N_4.HCl + 2H_2O$ verlangt 10,80% H_2O.
IV. 0,1548 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0671 g AgCl entspr. 10,73% Cl.
V. 0,2268 g gaben 0,1017 g AgCl, entsprechend 11,09% Cl (ber. 10,63% Cl).
Auch im H_2O-freien Salze sind Chlorbestimmungen ausgeführt worden.
VI. 0,1126 g gaben 0,0542 g AgCl, entsprechend 11,91% Cl.
VII. 0,0992 g gaben 0,0483 g AgCl, entsprechend 12,05% Cl (ber. 11,92%).

Sulfat. Dieses nicht analysierte Salz bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, stahlblaue, stäbchenförmige Krystalle, die Krystallwasser zu enthalten scheinen, da beim Trocknen des Salzes bei 105° die Farbe desselben in Moosgrün umschlägt.

Kaliumsalz der m-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3K$. Die Darstellung geschah in analoger Weise wie bei den isomeren Verbindungen. Die Diazotierung des m-Toluolazo-α-naphtylamins erfolgte unter Anwendung von überschüssiger HCl (etwa 5 Mol.) und festem Natriumnitrit bei etwa 10° und kräftigem Rühren (etwa $^1/_2$ Stunde). Umsetzung der Diazoniumsalzlösung mit alkalischer Kaliumsulfitlösung und Reduktion des gebildeten m-toluolazo-α-naphtyldiazosulfosauren Kaliums mit Schwefelammon führte zu dem Kaliumsalz der Hydrazinsulfosäure. Die Menge der zur Reduktion angewendeten Schwefelammonlösung entsprach der gleichen Gewichtsmenge des feuchten Salzes, die zum Lösen nötige Wassermenge entsprach der 100fachen Gewichtsmenge des Salzes. Man erhitzt das Ganze in einer Schale bis zum Verjagen des überschüssigen H_2S und läßt dann die filtrierte Flüssigkeit erkalten. Man erhält so das Kaliumsalz der Hydrazinsulfosäure in Form kleiner rotbrauner Nadeln. Aus Wasser krystallisiert man es um.

I. 0,1041 g im Vakuum über Chlorcalcium getrocknetes Salz gaben 13,2 ccm N bei 20° und 752 mm, entsprechend 14,28% N (ber. 14,20% N).
II. 0,1158 g gaben 0,0253 g K_2SO_4, entspr. 9,8% K (soll 9,93%).

Zur Gewinnung der m-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3H$, zersetzt man das Kaliumsalz mit Mineralsäure und trocknet die rein violette Säure nach dem Auswaschen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

I. 0,1323 gaben 0,2784 g CO_2 und 0,0531 g H_2O, entspr. 57,39% C und 4,49% H (ber. 57,3%. H = 4,49%).
II. 0,1221 g gaben 17,4 ccm N bei 22% und 754 mm, entsprechend 15,85% N (ber. 15,72%).

Anisyliden-m-toluolazo-α-naphtylhydrazon, $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N{:}CHC_6H_4(OCH_3)$, wird aus der Hydrazinsulfosäure, Anisaldehyd und wenig alkoholischer HCl beim kurzen Erwärmen (15 Minuten) auf dem Wasserbade in Form eines indigblauen Hydrazonsalzes erhalten. Das mit wäßrigem Ammoniak bereits in der Kälte reagierende Hydrazonsalz gab das freie Hydrazon, das aus wäßrigem Aceton in kaffeebraunen, kleinkrystallinischen Gebilden vom Schmp. 159 bis 160° erhalten wurde.

I. 0,1120 g gaben 0,3128 g CO_2 und 0,0557 g H_2O, entsprechend 76,17% C und 5,56% H (ber. 76,11% C; 5,63% H).
II. 0,1340 g gaben 16,9 ccm N bei 18° und 754 mm, entsprechend 14,38% N (ber. 14,21% N).

Chlorhydrat, $C_{25}H_{22}N_4O.HCl$, es bildet ein schwarzblaues Krystallpulver.

I. 0,1101 g gaben 0,0358 g AgCl, entspr. 8,04% Cl (ber. 8,23%).
II. 0,1003 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 752 mm, entsprechend 13,12% N (ber. 13,0%).

Weitere Versuchsreihen, die den drei o-(m, p)-Toluolazo-β-naphtylaminen entsprechenden Hydrazinsulfosäuren darzustellen sind bisher daran gescheitert, daß die genannten Aminoazokörper infolge ihrer geringen basischen Eigenschaften bei der Diazotierung außerordentliche Schwierigkeiten boten, deshalb wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche abgesehen.

Experimentaluntersuchung über einen etwaigen Einfluß elektronegativer Gruppen auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in arylsulfonierten Methylenderivaten;

von

J. Tröger und **E. Nolte.**

(Eingegangen am 28. August 1920).

Im Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, üben die beiden elektronegativen Gruppen C_6H_5 und CN einen großen Einfluß auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome aus. Noch stärker tritt diese Beweglichkeit in den von J. Tröger und seinen Mitarbeitern zuerst beschriebenen Arylsulfonacetonitrilen, RSO_2CH_2CN, zutage. Letztere Nitrile lösen sich in kalter Natronlauge unter Salzbildung und können aus solchen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abgeschieden werden. Ferner ist der Wasserstoff der CH_2-Gruppe, analog wie beim Acetessigester durch Alkoholradikale ersetzbar, mit NOOH geben diese Arylsulfonacetonitrile Oxime, mit Aldehyden Kondensationsprodukte, mit Diazoniumsalzen schließlich Hydrazone. All diese Reaktionen zeigen, wie schon V. Meyer[1]) in seiner Mitteilung über die negative Natur organischer Radikale erkannt hat, daß die RSO_2-Gruppe, analog der RCO_2-Gruppe einen relativ starken elektronegativen Charakter besitzt. Daß aber eine solche bei den Arylsulfonacetonitrilen durch RSO_2 einerseits und CN andererseits verursachte Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome durch andere in den Verbindungskomplex eingeführte Gruppen auch im entgegengesetzten Sinne beeinflußt werden kann, lehren Versuche von J. Tröger und R. Wunderlich.[2]) Hiernach sind nämlich Arylsulfonpropionitrile $CH_3.CH(SO_2)CN$ nicht mehr alkalilöslich, dafür aber leichter verseifbar. Die in die CH_2-Gruppe eingeführte CH_3-Gruppe scheint, nach allem bisher Beobachteten

[1]) Ber. **20**, 2947. [2]) Arch. Pharm. **253**, 214.

zu schließen, das Hemmnis zu sein. Daß aber auch in den Benzolrest einer Phenylsulfongruppe eingeführte elektronegative Elemente einen gewissen Einfluß auf die Ersetzbarkeit der Methylen-Wasserstoffatome ausüben können, lehren Versuche von J. Tröger und P. Vasterling[1]), nach denen die Darstellung von festen Natriumverbindungen beim p Chlor- bzw. p-Brombenzolsulfonacetonitril gelang, während dies beim Benzolsulfonacetonitril nicht möglich ist. Es ist nun ferner aus den Versuchen von J. Tröger und O. Beck[2]) ersichtlich, daß RSO_2 und RCO_2 nicht den gleichen elektronegativen Charakter zeigen, denn $RCO_2CH_2COCH_3$ zeigt eine außergewöhnliche Beweglichkeit seiner Methylen-Wasserstoffatome, ein Arylsulfonaceton $RSO_2CH_2COCH_3$ hingegen nicht oder nur in beschränktem Maße. Die Arylsulfonacetone sind zwar in kalter Natronlauge löslich, vermögen jedoch keine der Kondensationsreaktionen zu geben, die Acetessigester in so hervorragendem Maße zeigt. Weitere Versuchsreihen von E. Fromm[3]) einerseits und E. Lawes[4]) andererseits liefern ausgezeichnete Beweise für den elektronegativen Charakter des Phenylsulfonrestes, lehren aber auch gleichzeitig, daß C_6H_5 und $C_2H_5SO_2$ einen schwächeren elektronegativen Charakter als $C_6H_5SO_2$ besitzen. In der vorliegenden Experimentaluntersuchung sollte nun die Frage entschieden werden, ob Sulfone der allgemeinen Formeln $XC_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$ oder $XC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4X$ (in denen X = NO_2- oder Halogen oder OH) leicht bewegliche Wasserstoffatome in der CH_2-Gruppe enthalten, d. h. alkalilöslich und zu Kondensationsreaktionen befähigt sind. Diese Frage wurde in negativem Sinne entschieden. Die in die Phenylgruppen eingetretenen elektronegativen Atome (Chlor, Brom) oder Gruppen (NO_2) erhöhen den sauren Charakter nicht, sie sind hierzu scheinbar von der Methylengruppe räumlich zu weit entfernt. Nähert man z. B. NO_2 oder CN dem CH_2, wie dies in Verbindungen der allgemeinen Formeln $RSO_2CH_2NO_2$ oder RSO_2CH_2CN der Fall ist, so beobachtet man sowohl Alkalilöslichkeit wie Kondensationsfähigkeit. Wenn in den Versuchsreihen von E. Fromm und J. Wittmann[5]) kein Fehler ist, so hätte man

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 336.
[2]) Dies. Journ. [2] 87, 289. [3]) Ann. Chem. 253, 161.
[4]) Ber. 25, 347. [5]) Ber. 41, 2270.

erwarten können, daß Sulfone der Formel $X.C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$ bewegliche CH_2-Wasserstoffatome enthalten müßten, denn nach den genannten Autoren soll bei Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf das p-Nitrobenzolbenzylsulfon, $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$, eine Dimethylverbindung $NO_2C_6H_4SO_2 \cdot C(CH_3)_2C_6H_5$ gebildet werden. Auffallend an dieser Literaturangabe war der gleiche Schmelzpunkt des methylierten und des nicht methylierten Sulfons. Beide sollen sich nur durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Bei einer Nachprüfung dieser Literaturangabe bestätigte sich jene Angabe nicht, und genannte Autoren scheinen in ihrem sog. Dimethylderivat das nicht angegriffene Sulfon in Händen gehabt zu haben; es wird das auch durch analoge Methylierungsversuche am m-Isomeren, die gleichfalls negativ ausfielen, sehr wahrscheinlich gemacht. Wenn tatsächlich ein in den Benzolrest der Benzolsulfongruppe eingeführtes NO_2 einen acidifizierenden Einfluß verursacht hätte, so hätte man eine gleiche Wirkung erwarten dürfen bei Sulfonen der allgemeinen Formel $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4NO_2$. Aber auch diese Körper waren weder alkalilöslich, noch zu Kondensationsreaktionen befähigt.

Experimenteller Teil.

Benzolsulfon-m-nitrophenylmethan, $C_6H_5SO_2CH_2 \cdot C_6H_4NO_2$ (m), erhält man, wenn äquivalente Mengen von m-Nitrobenzylchlorid und benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung so lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis in der alkoholischen Flüssigkeit das Chlorid durch den Geruch nicht mehr nachzuweisen ist. Nach Abdampfen des Alkohols behandelt man schließlich den Rückstand mit kaltem Wasser und reinigt den in Wasser unlöslichen Teil durch Krystallisieren aus Chloroform oder Eisessig. Das Sulfon bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 163°.

I. 0,1678 g gaben 0,3462 g CO_2 und 0,0603 g H_2O, entsprechend 56,27% C und 4,02% H.
II. 0,2790 g gaben 11,5 ccm N bei 12° u. 758 mm, entspr. 4,93% N.
III. 0,1921 g gaben 0,1604 g $BaSO_4$, entsprechend 11,51% S.

Die Formel $C_{13}H_{11}O_4NS$ verlangt C = 56,32%, H = 3,97%, N = 5,05%, S = 11,52%.

In 15 prozent. wäßriger Natronlauge erwies sich das Sulfon als unlöslich. Daß hierbei die Stellung des NO_2 ohne Einfluß ist, lehrten analoge Versuche mit der o- und p-Verbindung.

Benzolsulfon-o-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{11}O_4NS$, wird analog der m-Verbindung in weißen, glänzenden Nadeln (aus wenig Eisessig) vom Schmp. 113° erhalten.

I. 0,2059 g gaben 0,1715 g $BaSO_4$, entspr. 11,45% S (ber. 11,52%).
II. 0,4801 g gaben 21,5 ccm N bei 10° und 750 mm, entsprechend 5,23% N (ber. 5,05%).

Auch dieses Sulfon erwies sich in 15 prozent. wäßriger Natronlauge unlöslich. Methylierungsversuche, bei denen das Sulfon mit Jodmethyl und C_2H_5ONa 12 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, gaben das Ausgangsmaterial zurück. Gleichfalls negativ verlief ein Versuch, durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die alkoholische, mit wäßriger Natriumacetatlösung versetzte Sulfonlösung eine Hydrazonverbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)C_6H_4NO_2$ zu erhalten. All diese negativen Versuche sprechen für die Nichtbeweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome.

Benzolsulfon-p-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{11}O_4NS$, weiße Krystallkrusten, aus viel Chloroform oder Eisessig, Schmp. 207°, unlöslich in Natronlauge.

I. 0,1527 g gaben 0,1274 g $BaSO_4$, entspr. 11,46% S (ber. 11,52%).
II. 0,3963 g gaben 17 ccm N bei 15° und 755 mm, entsprechend 4,98% N (ber. 5,05%).

Vorstehende Nitroverbindungen sind nun weiterhin in die entsprechenden Aminoverbindungen übergeführt, um von diesen zu den Oxyderivaten zu gelangen, von denen aber nur die m-Verbindung dargestellt wurde.

Benzolsulfon-o-aminophenylmethan, $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4NH_2$(o), wird erhalten, wenn man die Eisessiglösung des entsprechenden Nitroderivates nach Zusatz von etwas rauchender HCl und der berechneten Zinnmenge bis zum Verschwinden des letzteren auf dem Wasserbade erhitzt, die mit Wasser verdünnte Lösung entzinnt, das Amin mittels Ammoniak abscheidet und aus Alkohol reinigt. Man erhält so schwach bräunlich bzw. schmutzig weiße Krystallnadeln vom Schmp. 174°, die unlöslich in Wasser sind.

I. 0,1470 g gaben 0,3392 g CO_2 und 0,0742 g H_2O, entsprechend 62,92% C und 5,61% H.
II. 0,1591 g gaben 0,1505 g $BaSO_4$, entsprechend 12,95% S.
III. 0,2064 g gaben 10,5 ccm N bei 18° u. 756 mm, entspr. 5,93% N.

(Ber. auf die Formel $C_{13}H_{13}O_2NS$: C = 63,16; H = 5,26; N = 5,66; S = 12,96%.)

Das Chlorhydrat der Base bildet unregelmäßige, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Benzolsulfon-m-aminophenylmethan, $C_{13}H_{13}O_2NS$, analog der o-Verbindung bereitet, derbe hellbraune, bei 139° schmelzende Nadeln (aus Alkohol), schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0,2110 g gaben 0,1999 g $BaSO_4$, entsprechend 13,01% S.
II. 0,2808 g gaben 13,75 ccm N bei 17° und 745 mm, entsprechend 5,69% N.

Die Formel $C_{13}H_{13}O_2NS$ verlangt 12,96% S und 5,66% N.

Das Chlorhydrat der m-Base bildet weiße, büschelförmige, glänzende Nadeln.

Benzolsulfon-p-aminophenylmethan, $C_{13}H_{13}O_2NS$. Diese analog den Isomeren dargestellte Verbindung ist bereits schon von O. Hinsberg und A. Himmelschein[1]) auf anderem Wege, d. h. aus p-Aminobenzylalkohol und Benzolsulfinsäure, erhalten und als Aminotolylphenylsulfon, $C_7H_6(NH_2)SO_2C_6H_5$, beschrieben worden. Daß es sich nicht um ein Aminotolylderivat, sondern um ein Aminophenylmethanderivat handelt, wird durch die Identität der von genannten Autoren erhaltenen Verbindung mit dem Reduktionsprodukt des Benzolsulfon-p-nitrophenylmethans bewiesen. Als Schmelzpunkt wurde 176°, entsprechend der Literaturangabe gefunden.

Von den drei beschriebenen Aminoverbindungen war, nachdem die entsprechenden Nitroverbindungen sich bereits als in NaOH unlöslich erwiesen hatten, eine Alkalilöslichkeit nicht zu erwarten, ebensowenig ein Ersatz der Methylen-Wasserstoffatome durch Alkyle. Wohl aber war eine Alkylierung der Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe zu vermuten. Diese Annahme konnte aber durch den Versuch nicht bestätigt werden. 12 und mehrstündiges Erhitzen der bei 176°

[1]) Ber. 29, 2022.

schmelzenden Verbindung mit Jodmethyl und Natriumäthylat im Rohr bei Wasserbadtemperatur gab das Ausgangsmaterial zurück. Der Schmelzpunkt war der gleiche bei dem vermeintlichen Methylierungsprodukte wie bei dem Ausgangsmaterial. Ein Gemisch beider zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung und die Elementaranalyse bestätigte, daß eine Methylierung nicht erfolgt ist.

Um in einem Benzolsulfonaminophenylmethan NH_2 durch OH zu ersetzen, wurde die m-Verbindung gewählt, da deren Chlorhydrat durch H_2O nicht hydrolytisch gespalten wird.

Benzolsulfon-m-oxyphenylmethan, $C_{13}H_{12}SO_3$ = $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4OH$(m). Zur Darstellung dieser Verbindung bereitet man sich durch Lösen von Benzolsulfon-m-aminophenylmethan in mäßig konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen das Chlorhydrat. Dieses beim Erkalten sich ausscheidende Salz diazotiert man wie üblich und erwärmt schließlich die erhaltene Diazoniumsalzlösung[1]) auf dem Wasserbade, bis die Gasentwicklung beendigt ist. Hierbei tritt die Abscheidung eines braunen, öligen Produktes auf, das nach längerem Stehen erhärtet. Gereinigt wird dieses Phenol durch Lösen in Natronlauge, Wiederausfällen mit HCl und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle. Man erhält so schmutzig weiße, sternförmig verästelte Nädelchen vom Schmp. 125°. Mit diesem Phenol wurden direkt Methylierungsversuche ausgeführt, um die Frage zu entscheiden, ob außer dem Wasserstoff des Hydroxyls auch die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch CH_3-Gruppen zu ersetzen sind. Zu diesem Zwecke wurde das Phenol mit überschüssigem Jodmethyl und der für drei Natriumatome berechneten Äthylatmenge 24 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit resultierte schließlich eine Monomethylverbindung in Form gelblichweißer, bei 109° schmelzender Blättchen, in denen es sich ohne Zweifel um eine Verbindung $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4OCH_3$ handeln dürfte.

0,0679 g gaben 0,1601 g CO_2 und 0,0343 g H_2O, entsprechend 64,30% C und 5,65% H.

---

[1]) Mit alkalischer β-Naphtollösung gab das Diazoniumsalz einen Farbstoff (zinnoberrote, bei 217° schmelzende Nädelchen, aus Alkohol).

Eine trimethylierte Verbindung $C_6H_5SO_2C(CH_3)_2C_6H_4OCH_3$ verlangt C = 66,21%, H = 6,21%, eine monomethylierte Verbindung $C_6H_5SO_2.CH_2C_6H_4OCH_3$ würde C = 64,13% und 5,34% H verlangen. Hieraus ergibt sich, daß auch eine in die Phenylgruppe eingeführte Hydroxylgruppe die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome nicht zu beeinflussen scheint, da sonst eine Trimethylverbindung hätte resultieren müssen.

Nachdem durch die oben beschriebenen Versuchsreihen erkannt war, daß die räumlich von CH_2 entfernte NO_2-Gruppe, ähnlich wie die räumlich entfernte CN-Gruppe in den von J. Tröger und O. Beck[1]) untersuchten Cyanbenzylarylsulfonen, $RSO_2CH_2C_6H_4CN$, einen acidifizierenden Einfluß auf die Methylen-Wasserstoffatome nicht ausübt, wurde die Darstellung des Benzolsulfonnitromethans versucht, von dem nach Analogie mit dem Phenylnitromethan und dem Benzolsulfonacetonitril die Ersetzbarkeit der Methylen-Wasserstoffatome anzunehmen war.

$C_6H_6CH_2NO_2$	$C_6H_5SO_2CH_2CN$	$C_6H_5SO_2CH_2NO_2$
Phenylnitromethan	Benzolsulfonacetonitril	Benzolsulfonnitromethan

Benzolsulfonnitromethan, $C_6H_5SO_2CH_2NO_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Chlornitromethan mit benzolsulfinsaurem Natrium umgesetzt. Das Chlornitromethan gewinnt man nach Preibisch[2]) und Tscherniaks[3]) Angaben. Nach ersterem stellt man aus monochloressigsaurem Kalium und Kaliumnitrit Nitromethan dar, das über seine Natriumverbindung nach Tscherniak mittels Chlorwasser in Chlornitromethan verwandelt wird. Um eine gute Ausbeute an Nitromethan zu erhalten, muß man von absolut neutralem, monochloressigsaurem Kalium ausgehen, das man aus Monochloressigsäure und der genau berechneten Menge Pottasche (Gehalt titrimetrisch ermittelt) sich bereitet. Um das Chlornitromethan aus seiner wäßrigen Lösung zu isolieren, erwies es sich am zweckmäßigsten, die Reaktionsflüssigkeit in kleinen Anteilen abzudestillieren, und

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 289.
[2]) Dies. Journ. [2] 8, 316.
[3]) Ber. 8, 608.

zwar in der Weise, daß man das erste Viertel des Destillats sammelt, diese Destillatanteile ohne Rücksicht auf überdestillierten öligen Anteil vereinigt und wiederum das erste Viertel davon beim Destillieren auffängt. So reichert man nach und nach die Menge des Chlornitromethans an und wiederholt diese Prozedur, bis das erste Viertel des Destillats nur etwa noch 20 bis 30 ccm beträgt. Beim abermaligen Destillieren eines solchen Anteils geht schließlich nahezu reines Chlornitromethan als fast farbloses, spezifisch schweres, zu Tränen reizendes Öl über, das, mit $CaCl_2$ getrocknet, bei 122—123° siedete. Als nun das Chlornitromethan mit benzolsulfinsaurem Natrium zwecks Darstellung des gewünschten Sulfons zur Umsetzung gebracht wurde, boten sich erhebliche Schwierigkeiten dar, die vielleicht für unüberwindlich angesehen worden wären, wenn nicht ein analoger, mit p-brombenzolsulfinsaurem Natrium ausgeführter Versuch ein etwas besseres Resultat ergeben hätte. Für die außergewöhnlich schlechte Ausbeute scheint in erster Linie der saure Charakter des Chlornitromethans in Betracht zu kommen. Die saure Reaktion verursacht ein Freiwerden der Sulfinsäure aus ihrem Salze, und nun kann in der Hitze die Sulfinsäure in Sulfonsäure und Disulfoxyd gespalten werden. Daß Chlornitromethan durch bei der Reaktion auftretendes oder anwesendes Wasser eine Zersetzung erleiden könne, ist nach der Reinigungsmethode dieses Präparats ausgeschlossen. Von einer Neutralisation des Chlornitromethans mittels Alkali ist abgesehen worden, da nach Tscherniak eine alkalische Lösung dieser Verbindung sich rasch zersetzt. Am besten verfährt man zur Darstellung des Benzolsulfonnitromethans so, daß man pulverisiertes, mit wenig Alkohol befeuchtetes benzolsulfinsaures Natrium mit der äquivalenten Menge Chlornitromethan im Rohr etwa einen Tag lang erhitzt, dann aus dem Rohrinhalt durch Abdampfen den Alkohol entfernt, den Rückstand zur Beseitigung von NaCl und nicht in Reaktion getretenem Sulfinat mit wenig kaltem Wasser behandelt und das mehr oder weniger klebrige Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Äther entzieht. Entzieht man nunmehr dem Äther mit wäßrigem Ätzalkali das in Lauge lösliche Produkt und säuert den alkalischen Auszug an, so erhält man zuerst eine milchige Fällung, die beim Stehen das krystallinische Reaktionsprodukt

absetzt. Sowohl in Laugen als auch in Alkalicarbonatlösung ist die neue Verbindung löslich und wird aus solchen Lösungen beim Ansäuern wieder ausgeschieden. Bei einem der vielen zur Darstellung dieser Verbindung ausgeführten Versuche konnte ein aus wenig Chloroform in weißen Krystallen sich abscheidendes Produkt vom Schmp. 151° isoliert werden, dessen N-Bestimmung einen für die Formel $C_6H_5SO_2CH_2NO_2$ stimmenden Wert liefert.

0,1212 g gaben 7 ccm N bei 18° und 756 mm, entspr. 6,93% N (ber. 6,97%).

Abgesehen von diesem einen Versuche konnte das Reaktionsprodukt immer nur als ein beim längeren Stehen krystallinisch erstarrendes Öl erhalten werden. Diese Produkte wurden durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure als weiße krystallinische, meist etwas klebrig sich anfühlende Körper durchweg in schlechter Ausbeute erhalten, so daß bei der Leichtlöslichkeit des Produktes in den üblichen Lösungsmitteln eine weitere Reinigung nicht möglich war. In derartigen, bei 69 bis 72° schmelzenden Reaktionsprodukten glaubten wir, es anfangs mit einer unreinen Benzolsulfinsäure (Schmp. 83°) zu tun zu haben, zumal die qualitative N-Probe fast gänzlich versagte und beim Erhitzen mit einem Tropfen konzentrierter H_2SO_4 die für Benzolsulfinsäure charakteristische Färbung eintrat. Hiergegen spricht aber ein in solchen Produkten gefundener N-Gehalt von 6,13% ($C_6H_5SO_2CH_2NO_2$ verlangt N = 6,97%) und die Bildung eines mit Diazoniumsalz entstehenden, wohl charakterisierten Azokörpers.

Außer dem in NaOH löslichen Anteil des Reaktionsproduktes ist auch noch ein in NaOH unlöslicher öliger Anteil beobachtet worden, dessen Natur wegen unzureichender Materialmenge bisher nicht festgestellt werden konnte. Ferner konnte bei der Umsetzung zwischen Chlornitromethan und benzolsulfinsaurem Salz die Beobachtung gemacht werden, daß ein großer Teil des Sulfinats nicht in Reaktion trat, was weder durch längeres noch höheres Erhitzen (130°) sich vermeiden ließ. Ob es sich in dem bei 151° und dem niedriger schmelzenden Produkte um Isomere handelt, hat vorderhand nicht entschieden werden können.

Läßt man auf das bei 69—72° schmelzende Produkt, dessen

alkoholische Lösung man mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt hat, unter guter Kühlung langsam Benzoldiazoniumsalzlösung einwirken, so erhält man ein gelbes, beim Sammeln etwas klebrig werdendes Produkt, das aus verdünntem Alkohol rotgelbe, sternförmig angeordnete, bei 139° schmelzende Krystalle liefert. Es muß sich in dieser Verbindung um ein Hydrazon, $C_6H_5SO_2C(:N.NHC_6H_5)NO_2$, oder um eine Azoverbindung, $C_6H_5SO_2CH(N.NC_6H_5)NO_2$, handeln. Mit diesen Formeln steht denn auch eine N-Bestimmung im Einklang.

0,1038 g gaben 12,5 ccm N bei 18° und 763 mm, entsprechend 14,18% N (ber. 13,77%).

So lückenhaft die vorhergehende Versuchsreihe ist, so läßt sie doch deutlich erkennen, daß ein Arylsulfonnitromethan von der allgemeinen Formel $RSO_2CH_2NO_2$ leicht bewegliche Methylen-Wasserstoffatome enthält. Versuche, Chlornitromethan mit anderen sulfinsauren Salzen zu besser faßbaren Reaktionsprodukten umzusetzen, haben bei α-naphtalinsulfinsaurem Natrium auch nur zu einem alkalilöslichen, N-haltigen Körper geführt. Etwas günstiger verlief ein Versuch mit p-brombenzolsulfinsaurem Salz, über den weiter unten berichtet wird, bei dem aber gleichfalls nur eine höchst mangelhafte Ausbeute erzielt werden konnte.

Um die Wirkung von elektronegativen Substituenten, Halogen im Phenyl der Arylsulfongruppe und NO_2 in der direkt am CH_2 gebundenen C_6H_5 zu studieren, sind durch Umsetzung von p-chlor- (bzw. brom- oder jod-)benzolsulfinsaurem Natrium mit den drei Nitrobenzylchloriden (o, m, p) die p-Halogenbenzolsulfonnitrophenylmethane von der allgemeinen Formel $(X)C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ dargestellt worden. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Sulfinate mit der äquivalenten Menge Nitrobenzylchlorid und wenig Alkohol im Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar, dampft dann den Alkohol ab und reinigt den in Wasser unlöslichen Teil des Abdampfrückstandes durch Krystallisation.

p-Chlorbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_4NSCl = ClC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$, büschelförmige, weiße Nadeln, aus Alkohol, unlöslich in 15prozent. Lauge, in Wasser und in Äther. Schmp. 162°.

I. 0,1068 g gaben 0,0496 g AgCl, entspr. 11,49% Cl (ber. 11,30%).
II. 0,2069 g gaben 8,4 ccm N bei 21° und 758 mm, entsprechend 4,59% N (ber. 4,49%).

p-Chlorbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_4NSCl$, weiße, glänzende, in Alkali unlösliche Krystallblättchen (aus Alkohol), Schmp. 179°.

I. 0,1407 g gaben 0,064 g AgCl, entspr. 11,25% Cl (ber. 11,3%).
II. 0,2202 g gaben 9,4 ccm N bei 21° und 746 mm, entsprechend 4,74% N (ber. 4,49%).

p-Chlorbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan, gelblichweiße, unregelmäßige, bei 137° schmelzende Krystallgebilde, aus Alkohol, unlöslich in Lauge.

I. 0,1187 g gaben 0,0539 g AgCl, entspr. 11,24% Cl (ber. 11,3%).
II. 0,3298 g gaben 14,2 ccm N bei 18° und 743 mm, entsprechend 4,83% N (ber. 4,49%).

Auch die nachstehend beschriebenen Bromderivate erwiesen sich als unlöslich in Lauge, nicht alkylierbar und kuppelten nicht mit Diazoniumsalzen.

p-Bromphenylsulfon-o-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_4SNBr = BrC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$, tafelförmige Blättchen, aus Alkohol oder Chloroform, Schmp. 137°.

I. 0,2641 g gaben 0,4212 g CO_2 und 0,0642 g H_2O, entsprechend 43,70% C und 2,71% H (ber. 43,82% C, 2,88% H).
II. 0,2531 g gaben 9,4 ccm N bei 22° und 762 mm, entsprechend 4,22% N (ber. 3,93%).
III. 0,1929 g gaben 0,1211 g $BaSO_4$, entspr. 8,63% S (ber. 8,99%).

p-Brombenzolsulfon-m-nitrophenylmethan, weißes Krystallpulver, aus mikroskopischen, tafelförmigen Kryställchen bestehend, aus viel Alkohol oder Chloroform, Schmp. 182°.

I. 0,104 g gaben 0,0677 g $BaSO_4$, entspr. 8,94% S (ber. 8,99%).
II. 0,3048 g gaben 12 ccm N bei 24° und 754 mm, entsprechend 4,30% N (ber. 3,93%).

p-Brombenzolsulfon-p-nitrophenylmethan, mikrokrystallinisches Pulver, aus viel Alkohol, Schmp. 195°.

I. 0,115 g gaben 0,0756 g $BaSO_4$, entspr. 9,03% S (ber. 8,99%).
II. 0,3856 g gaben 14,8 ccm N bei 25° und 750 mm, entsprechend 4,20% N (ber. 3,93%).

Die vorstehend angeführten Nitroverbindungen wurden durch Einwirkung von Zinn (für NO_2 3 Sn) und rauchender

Salzsäure in Eisessiglösung zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert. Nach vollendeter Reduktion fiel dann beim Verdünnen mit Wasser ein Teil des Chlorhydrats der entsprechenden Aminobase aus, ein weiterer Teil ergab sich aus dem mittels H_2S entzinnten Filtrate. Aus den Chlorhydraten wurden dann durch Umsetzung mit Soda oder Ammoniak die freien Amine gewonnen und diese schließlich durch Krystallisieren aus Alkohol oder Chloroform gereinigt.

p-Brombenzolsulfon-p-aminophenylmethan, $C_{13}H_{12}O_2NSBr = BrC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NH_2$, hellgelbe, bei 187° schmelzende Nadeln, aus Alkohol, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

I. 0,1106 g gaben 0,1931 g CO_2 und 0,0361 g H_2O, entsprechend 47,62% C und 3,64% H (ber. 47,85% C, 3,68% H).
II. 0,1811 g gaben 6,5 ccm N bei 10° und 762 mm, entsprechend 4,32% N (ber. 4,29%).
III. 0,1596 g gaben 0,0932 g AgBr, entspr. 24,85% Br (ber. 24,54%)

Chlorhydrat, reinweiße, silberglänzende Krystalle.

p-Brombenzolsulfon-m-aminophenylmethan, $C_{13}H_{12}O_2NSBr$, silberglänzende, etwas bräunlich schimmernde, bei 146° schmelzende Blättchen, aus Chloroform.

I. 0,2633 g gaben 9,5 ccm N bei 14° und 749 mm, entsprechend 4,23% N (ber. 4,29%).
II. 0,155 g gaben 0,0907 g AgBr, entspr. 24,85% (ber. 24,54%).

Das Chlorhydrat bildet silberglänzende Krystalle.

Daß diese Aminoverbindungen in Lauge unlöslich sein würden, war anzunehmen. Auffallend aber ist an diesen Basen der Widerstand gegen eine Alkylierung. 18stündige Einwirkung von CH_3J und C_2H_5ONa im Rohr bei Wasserbadtemperatur führte bei einem Methylierungsversuche nicht zum Ziele, das unveränderte Ausgangsmaterial wurde hierbei zurückgewonnen.

p-Brombenzolsulfon-o-aminophenylmethan, $C_{13}H_{12}O_2NSBr$, tafelförmige Blättchen, aus Alkohol, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Eisessig und Chloroform.

I. 0,2612 g gaben 9,75 ccm N bei 14° und 747 mm, entsprechend 4,36% N (ber. 4,29%).
II. 0,1533 g gaben 0,0904 g AgBr, entspr. 25,0% Br (ber. 24,54%).

Das Chlorhydrat bildet derbe, prismatische, gelblich gefärbte Nadeln.

Um festzustellen, welchen Einfluß ein in die am CH_2 gebundene Phenylgruppe eingetretenes Hydroxyl hat, ist das nachstehend beschriebene p-Brombenzolsulfon-p-oxyphenylmethan, $C_{13}H_{11}SO_3Br = BrC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4OH$ (p), dargestellt worden. Zu dieser Verbindung gelangt man wie folgt. p-Brombenzolsulfon-p-aminophenylmethan bringt man mit HCl und Wasser in der Wärme in Lösung und fügt, um die Diazotierung zu ermöglichen, die berechnete Menge Natriumnitrit zu dem Chlorhydrat, das nach dem Erkalten aus der salzsauren Aminlösung sich ausscheidet, und das man in Form dieser Suspension in ein dickwandiges, gut verschließbares Glasgefäß eingefüllt hat. Um eine vollständige Diazotierung zu erzielen, taucht man dies Gefäß öfter in Wasser von 60 bis 70° ein und schüttelt, bis das suspendierte Chlorhydrat verschwunden und eine klare Lösung entstanden ist. So gelingt durch Anwendung von Druck und höherer Temperatur die Diazotierung des Aminokörpers in wenigen Minuten (Diazolösung gibt mit β-Naphtol einen roten Oxyazokörper). Erwärmt man nun die erwähnte klare Diazolösung auf dem Wasserbade, so trübt sich die Flüssigkeit unter N-Entwicklung und scheidet nach einiger Zeit einen gelblichweißen, flockigen Niederschlag ab. Dieser ist bis auf eine kleine Menge eines Nebenproduktes in NaOH mit bräunlicher Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Verdünnt man jetzt mit Wasser und erhitzt bis zur Lösung, so scheidet sich das Phenol aus der wäßrig salzsauren Lösung beim Erkalten allmählich in wenig scharf charakterisierten Krystallgebilden ab, von gelblichweißer Farbe und dem Schmp. 194,5°.

0,1378 g gaben 0,0788 g AgBr, entspr. 24,33% Br (ber. 24,46%).

Gibt man zu diesem Phenol verdünnte Natronlauge, so scheint zunächst das Natriumsalz sich zu bilden, das bei hinreichender Verdünnung in der Wärme in Lösung geht und aus einer solchen Lösung in wenig charakteristischen Krystallgebilden erhalten wird. Durch den Eintritt des Hydroxyds in die Phenylgruppe wird die Wasserlöslichkeit der Oxyverbindung verständlich. In den vorstehend beschriebenen und den an späterer Stelle noch erwähnten Halogensubstituten des Benzolsulfonnitromethans ist die Alkaliunlöslichkeit, die Nichtalkylierbarkeit und die Unfähigkeit, mit Diazoniumsalzen zu reagieren,

charakteristisch, in dem folgenden p-Brombenzolsulfonnitromethan, bei dem NO_2 ohne Vermittlung eines Benzolkerns am Methylen hängt, treffen wir hingegen eine Verbindung mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen an, d. h. diese Verbindung ist alkalilöslich und reagiert mit Diazosalz. Ob sie alkylierbar ist und zu weiteren Kondensationsreaktionen, wie man solche bei Methylenverbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen antrifft, fähig ist, hat bisher wegen Materialmangel noch nicht entschieden werden können.

p-Brombenzolsulfonnitromethan, $C_7H_6O_4NSBr = BrC_6H_4SO_2CH_2NO_2$. Zu dessen Darstellung wird p-brombenzolsulfinsaures Natrium, mit wenig Alkohol durchfeuchtet, und der berechneten Menge Chlornitromethan im Rohr etwa einen Tag im Wasserbade erhitzt: Der viel, nicht in Reaktion getretenes sulfinsaures Salz enthaltende Rohrinhalt wird in einer Schale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Abdampfrückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt, und der in Wasser unlösliche, meist erst nach einiger Zeit fest werdende Rückstand in NaOH gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Säure wieder ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man schließlich die Nitroverbindung in Form weißer glänzender, bei 161° schmelzender Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und verdünnter, wäßriger NaOH leicht löslich, in Äther hingegen schwer löslich sind. Die Ausbeute ist leider höchst mangelhaft, hat bisher aber nicht verbessert werden können.

I. 0,1578 g gaben 0,1725 g CO_2 und 0,0306 g H_2O, entsprechend 29,82% C und 2,17% H (ber. 30,00% C und 2,14% H).
II. 0,1692 g gaben 7,25 ccm N bei 18° und 756 mm, entsprechend 5,01% N (ber. 5,00%).
III. 0,1426 g gaben 0,0957 g AgBr, entspr. 28,63% Br (ber. 28,57%).

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des vorgenannten Körpers nach Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung unter guter Kühlung eine Benzoldiazoniumsalzlösung, so erhält man orangefarbene Flocken, die nach dem Krystallisieren aus Alkohol goldgelbe, bei 164° schmelzende Nadeln liefern.

I. 0,1306 g gaben 12,00 ccm N bei 16° und 756 mm, entsprechend 10,82% N.
II. 0,0586 g gaben 0,0280 g $BaSO_4$, entsprechend 20,33% S.
Eine Verbindung $C_{13}H_{14}O_4N_3SBr$ verlangt 10,93% N und 20,83% S.

Es handelt sich in dieser Verbindung höchstwahrscheinlich nicht um einen gemischten Azokörper $BrC_6H_4SO_2CH(N_2C_6H_5)NO_2$, sondern um ein Hydrazon $BrC_6H_4SO_2C(N.NHC_6H_5)NO_2$.

Solche Hydrazone sind zur Salzbildung befähigt, und diese Eigenschaft zeigt auch der neue Körper. Er gibt beim Schütteln mit kalter Natronlauge ein Natriumsalz, das beim Verdünnen mit Wasser in der Wärme sich auflöst und beim Erkalten der Lösung in gelben dünnen Nadeln erhalten wird. Ansäuern der Salzlösung liefert das Ausgangsmaterial zurück.

Bei den nachstehend angeführten Jodverbindungen konnte wieder die Nichtbeweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome experimentell ermittelt werden.

p-Jodbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_4NSJ = JC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$, erhält man aus o-Nitrobenzylchlorid und p-jodbenzolsulfinsaurem Natrium beim Erhitzen in alkoholischer Lösung. Kleine weiße, glänzende Blättchen, aus wenig Alkohol, Schmp. 129°.

I. 0,1814 g gaben 0,2622 g CO_2 und 0,041 g H_2O, entsprechend 39,42% C und 2,53% H (ber. 38,71% C und 2,48% H).
II. 0,2398 g gaben 8,4 ccm N bei 25° und 758 mm, entsprechend 3,86% N (ber. 3,47%).

p-Jodbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_4NSJ$, weiße, glänzende Nadeln, aus viel Alkohol, Schmp. 218°, unlöslich in Wasser und in 15prozentiger Natronlauge und in Äther.

I. 0,1418 g gaben 0,0815 g $BaSO_4$, entspr. 7,89% S (ber. 7,95%).
II. 0,1356 g gaben 0,0791 g AgJ, entspr. 31,53% J (ber. 31,25%).

p-Jodbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan, büschelförmige, braungelbe, bei 223,5° schmelzende, in NaOH unlösliche Nadeln, aus viel Alkohol.

I. 0,1070 g gaben 0,0619 g $BaSO_4$, entspr. 7,95% S (ber. 7,95%).
II. 0,1704 g gaben 0,0982 g AgJ, entspr. 31,17% J (ber. 31,25%).

Im Anschluß an die Jodbenzolderivate sind p-Tolylderivate dargestellt und untersucht worden, um einen etwaigen Einfluß eines in die Phenylgruppe des Benzolsulfonrestes eingetretenen Methyls zu ermitteln. Nach V. Päpcke[1]) sind die drei Tolylcyanide $CH_3C_6H_4CH_2CN$ benzylierbar, während ein in dem CH_2

[1]) Ber. 21, 1331.

des Desoxybenzoins enthaltenes Methyl die Beweglichkeit des Methylenwasserstoffs auffallender Weise aufhebt. Die durch Umsetzung von p-toluolsulfinsaurem Salz und den drei Nitrobenzylchloriden entstehenden Tolylsulfonnitrophenylmethane erwiesen sich als alkaliunlöslich, nicht alkylierbar und zu Kondensationsreaktionen nicht befähigt.

p-Tolylsulfon-m-nitrophenylmethan, $C_{14}H_{13}O_4NS$ = $CH_3C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$, weiße, oktaedrische, bei 162° schmelzende Krystalle, aus Alkohol.

I. 0,1030 g gaben 0,2197 g CO_2 und 0,0432 g H_2O, entsprechend 58,17% C und 4,69% H (ber. 57,73% C, 4,47% N.
II. 0,2723 g gaben 12,1 ccm N bei 25° und 762 mm, entsprechend 4,95% N (ber. 4,87%).
III. 0,1550 g gaben 0,1221 g $BaSO_4$, entspr. 10,83% S (ber. 11,02%).

p-Tolylsulfon-o-nitrophenylmethan, $C_{14}H_{13}O_4NS$, gelblichweiße, bei 132° schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

I. 0,2002 g gaben 0,1574 g $BaSO_4$, entspr. 10,76% S (ber. 11,02%).
II. 0,2475 g gaben 11,2 ccm N bei 23° und 748 mm, entsprechend 4,99% N (ber. 4,81%).

p-Tolylsulfon-p-nitrophenylmethan, $C_{14}H_{13}O_4NS$, kleine weiße, glänzende Nädelchen mit schwach gelblichem Schimmer, Schmp. 182°.

I. 0,1186 g gaben 0,0949 g $BaSO_4$, entspr. 11,00% S (ber. 11,02%).
II. 0,2243 g gaben 10,2 ccm N bei 21° und 738 mm, entsprechend 5,00% N (ber. 4,81%).

Über die verschiedenen negativ ausgefallenen Methylierungsversuche, die, sofern nicht oben schon davon gesprochen, mit p-Chlorbenzolsulfonnitromethanen, p-Jodbenzol- und p-Toluolsulfonnitrophenylmethanen ausgeführt wurden, mag eine nähere detaillierte Beschreibung hier unterbleiben. Sie zeigen, daß weder Halogen, noch CH_3 im Phenylrest der Benzolsulfongruppe als Substituenten den elektronegativen Charakter des Arylsulfonrestes zu erhöhen vermögen, ebensowenig wie ein in den Phenylrest eingetretenes NO_2.

Es wurde weiterhin der Einfluß einer in $C_6H_4SO_2$ eingetretenen NO_2-Gruppe studiert, und deshalb sind Verbindungen von der Formel $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$ und $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht worden. Wie in der Einleitung schon erwähnt, beschreiben E. Fromm und

J. Wittmann[1]) in dem p-Nitrophenylbenzylsulfon einen Körper vom Schmp. 169°, dessen Methylen-Wasserstoffatome bei Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge durch CH_3-Gruppen ersetzbar sein sollen. Da die hierbei entstehende Dimethylverbindung $NO_2C_6H_4SO_2C(CH_3)_2C_6H_5$ den gleichen Schmelzpunkt (169°) wie das Ausgangssulfon haben soll, nach den bisherigen Erfahrungen diese Angaben aber nicht sehr wahrscheinlich erschienen, so wurden die Versuche der genannten Autoren einer Kontrolle unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde der von Kulenkampf (Dissert. Freiburg 1906) bereits beschriebene p-Nitrophenylbenzylthioäther, $C_6H_4(NO_2)S.CH_2C_6H_5$, durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in das zugehörige Sulfon, $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$, übergeführt. Der genannte Thioäther ist nach einer in den Ber. **18**, 331 beschriebenen Methode aus p-Nitrochlorbenzol und K_2S dargestellt, das hierbei entstandene p-Nitrothiophenol, $C_6H_4(NO_2)SH$, wurde mittels C_2H_5ONa ins Natriumsalz und letzteres mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung in den bei 123° schmelzenden p-Nitrobenzolbenzylthioäther umgesetzt. Zur Prüfung des resultierenden Thioäthers ist eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2904 g gaben 14,5 ccm N bei 15° und 747 mm, entsprechend 5,81% N (ber. auf die Formel $NO_2C_6H_4SCH_2C_6H_5$, N = 5,72%.

Die Oxydation des Thioäthers zum Sulfon geschah mittels $KMnO_4$-Lösung bei Wasserbadtemperatur. Entfernt man, nachdem ein Überschuß von $KMnO_4$ vorhanden ist, diesen und das bei der Reaktion gebildete MnO_2 durch Zusatz von wäßriger SO_2, so erhält man das Sulfon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von E. Fromm und J. Wittmann[2]) angegebenen Schmp. 169° zeigte (nach Kulenkampf soll der Schmp. 149° sein, doch scheint hier ein Irrtum vorzuliegen, auf den bereits E. Fromm hingewiesen hat): Als nun dieses bei 169° schmelzende Sulfon zwecks Methylierung mit CH_3J und Natriumäthylat 12 Stunden im Rohr bei Wasserbadwärme erhitzt wurde, resultierte nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes das unveränderte Ausgangsmaterial, was sowohl der Schmelzpunkt eines Gemisches des vermeintlichen Methylierungsproduktes mit dem Ausgangsmaterial als auch eine Elementaranalyse bestätigte.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

0,1146 g gaben 0,2391 g CO_2 und 0,04149 g H_2O, entsprechend 56,89% C und 4,04% H.

Die Verbindungen $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$ u. $NO_2C_6H_4SO_2C(CH_3)_2C_6H_5$ verlangen C = 56,32, H = 3,97% C = 59,01, H = 4,92%.

Auch das bisherige noch unbekannte m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan, $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$ verhält sich Alkylierungsmitteln gegenüber analog wie die von E. Fromm und J. Wittmann beschriebene p-Verbindung, d. h. der Ersatz der CH_2-Wasserstoffatome durch Alkoholradikale gelingt nicht. Die zur Darstellung dieses Sulfons nötige m-Nitrobenzolsulfinsäure, bzw. deren Alkalisalz wurde nach H. Limpricht[1]) aus m-Nitrobenzolsulfochlorid mittels Natriumsulfit bereitet. Das Sulfochlorid vom Schmp. 63—64° wurde nach Obermiller[2]) gewonnen und in kleinen Anteilen in eine warme wäßrige Lösung von neutralem Na_2SO_3 (in 18 g H_2O) eingetragen und die Lösung des Chlorides (im ganzen 9 g) durch kräftiges Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit niemals sauer wird, es ist deshalb durch zeitweisen Zusatz einiger Tropfen 33prozentiger NaOH stets für alkalische Reaktion zu sorgen, da die bei dem Prozesse auftretende H_2SO_4 durch Alkali (etwa 4 g) gebunden werden muß: Die Umsetzung geschieht am besten im offenen Kolben, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser wieder ergänzt, um eine Salzabscheidung zu verhindern. Nachdem schließlich alles Chlorid umgesetzt, verdampft man die klare Lösung soweit als möglich auf dem Wasserbade, zieht den Abdampfrückstand mit 95prozentigem Alkohol aus, verdampft den Alkohol dieses Auszuges und behandelt nunmehr den Rückstand mit absolutem Alkohol, wodurch abermals Na_2SO_4 als Rückstand sich ergibt. Man wiederholt diese Manipulation noch einige Male, um die letzten Reste von Na_2SO_4 zu entfernen, und erhält schließlich beim Einengen der alkoholischen Lösung das m-nitrobenzolsulfinsaure Natrium, $NO_2C_6H_4SO_2Na + 2H_2O$ in Form schwach gelb gefärbter Krystallkrusten. Daß es sich tatsächlich in diesem Salze um das Natriumsalz der gewünschten Sulfinsäure handelt, wurde durch Isolierung und Schmelzpunkt derselben nachgewiesen, sowie durch nachstehende Analyse.

[1]) Ann. Chem. 278, 239. [2]) Dies. Journ. [2] 89, 70.

I. 0,2048 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0696 g Na_2SO_4, entsprechend 11,06% Na (ber. 11,0%).
II. 0,2234 g gaben 0,2504 g $BaSO_4$, entspr. 15,40% S (ber. 15,32%).

Nach den kurzen Notizen, die von Limpricht über die Eigenschaften des genannten Salzes vorliegen, war mit einer allzu großen Reaktionsfähigkeit desselben von vornherein nicht zu rechnen. Wunderbarer Weise vollzog sich aber die Umsetzung desselben mit Benzylchlord ziemlich glatt und führte zum: m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan, $C_{13}H_{11}O_3NS = NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$, man erhält es am besten, wenn man die oben genannten Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme so lange erhitzt, bis keine NaCl-Abscheidung mehr eintritt, und der scharfe Benzylchloridgeruch sich nicht mehr nachweisen läßt. Abdampfen des Alkohols, Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser und Krystallisieren des in Wasser unlöslichen Anteiles aus Alkohol lieferte das Sulfon in gelblichweißen, seideglänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln. Besser und rascher erfolgt die Gewinnung dieser Verbindung unter Anwendung von Druck.

I. 0,1334 g gaben 0,1095 g $BaSO_4$, entsprechend 11,22% S.
II. 0,0990 g gaben 0,0855 g $BaSO_4$, entspr. 11,85% S (ber. 11,57%).
III. 0,1816 g gaben 8 ccm N bei 21° und 760, entsprechend 4,99% N (ber. 5,06%).

Auch dieses Sulfon ist in NaOH unlöslich und selbst beim 12stündigen Erhitzen mit CH_3J und Alkoholat im Rohr nicht methylierbar. Durch Reduktion mit Sn und rauchender HCl in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man das m-Aminobenzolsulfonphenylmethan, $C_{13}H_{13}O_2NS = NH_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$, weiße, zugespitzte, zu Büscheln angeordnete Nädelchen vom Schmp. 119,5%. Diese Verbindung ist löslich in Wasser und Alkohol. Auffallend an diesem Sulfon ist entschieden seine Wasserlöslichkeit.

I. 0,1636 g gaben 0,3781 g CO_2 und 0,0786 g H_2O, entsprechend 63,03% C und 5,37% H (ber. 63,16% C und 5,26% H).
II. 0,1664 g gaben 8 ccm N bei 20° und 764 mm, entsprechend 5,63% N (ber. 5,66%).

Um schließlich festzustellen, ob $2NO_2$-Gruppen, von denen die eine in C_6H_5, die andere in $C_6H_5SO_2$ eingetreten ist, die Methylenwasserstoffe beweglich zu machen imstande ist, wurden

Verbindungen von der Formel $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ durch Umsetzung von m-nitrobenzolsulfinsaurem Natrium mit den drei Nitrobenzylchloriden dargestellt. Nach A. Meyer[1]) gelingt es nämlich, die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Phenylessigester beweglich zu machen, wenn in die Phenylgruppe zwei NO_2-Gruppen eingeführt werden. Leider hat sich bei den Sulfonen eine Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome auf diese Weise nicht erzielen lassen. Sie sind alle drei in NaOH unlöslich und nicht methylierbar.

m-Nitrobenzolsulfon-p-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_6N_2S = NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$; man läßt die Komponenten im Rohr bei Wasserbadtemperatur einwirken. Bräunlich gefärbte, tafelförmige Krystalle, aus viel Alkohol, Schmp. 192°. Diese Verbindung gibt von den drei Isomeren die schlechteste Ausbeute.

I. 0,1948 g gaben 0,3461 g CO_2 und 0,0573 g H_2O, entsprechend 48,46% C und 3,29% H (ber. 48,44% C, 3,10% H).
II. 0,1306 g gaben 10,2 ccm N bei 21° und 760 mm, entsprechend 8,84% N (ber. 8,69%).

m-Nitrobenzolsulfon-o-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_6N_2S$, bräunliche, keulenförmige, bei 184° schmelzende Krystalle, aus Alkohol.

I. 0,1013 g gaben 8 ccm N bei 21° und 760 mm, entsprechend 8,93% N (ber. 8,69%).
II. 0,1992 g gaben 0,1468 g $BaSO_4$, entspr. 10,12% S (ber. 9,96%).

m-Nitrobenzolsulfon-m-nitrophenylmethan, $C_{13}H_{10}O_6N_2S$. Das Reaktionsgemisch bildet zunächst eine schmierige, in Wasser unlösliche Masse, die nach dem Aufstreichen auf einen Tonteller aus Alkohol in gelblichweißen, bei 171° schmelzenden Nadeln gewonnen wurde.

I. 0,1171 g gaben 0,0829 g $BaSO_4$, entspr. 9,73% S (ber. 9,96%).
II. 0,1029 g gaben 8,1 ccm N bei 21° und 762 mm, entsprechend 8,91% N (ber. 8,69%).

Wie E. Knövenagel[2]) nachgewiesen hat, ist Acetonitril nicht auf direktem Wege alkylierbar, da eine CN-Gruppe zur Beweglichkeit der an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome nicht genügt. In $C_6H_5CH_2CN$ sind die Methylen-Wasserstoffatome beweglich, ebenso im Benzol-

[1]) Ber. 21, 1306. [2]) Ber. 21, 1344.

sulfonacetonitril, $C_6H_5SO_2CH_2CN$, während nach Knövenagel Phenylbenzylsulfon, $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_5$, wunderbarer Weise keine beweglichen Methylen-Wasserstoffatome enthält. Es hat sich nun auch nach Einführung zweier NO_2-Gruppen in dieses Sulfon, wie die oben beschriebenen Versuche lehren, eine Beweglichkeit nicht erzielen lassen. Daß ein Nitrobenzolsulfonacetonitril, $NO_2C_6H_4SO_2CH_2CN$, aber bewegliche Wasserstoffatome enthalten müsse, konnte man von vornherein als feststehend annehmen. Als zwecks Darstellung eines solchen Nitrils m-nitrobenzolsulfinsaures Natrium mit Monochloracetonitril zur Umsetzung gebracht werden sollte, zeigte sich, daß das m-nitrobenzolsulfinsaure Salz im Vergleich zu den bisher in dieser Hinsicht geprüften sulfinsauren Salzen sich nur schwierig mit dem Nitril in Reaktion bringen ließ. Die Einführung einer NO_2-Gruppe in benzolsulfinsaures Salz scheint, wie auch schon aus den Limprichtschen Umsetzungsversuchen mit diesem Salze hervorgeht, die Reaktionsfähigkeit des in dem Salze enthaltenen Na-Atoms zu schwächen. Nur wenn man das mit wenig Alkohol durchfeuchtete, fein zerriebene Salz mit Monochloracetonitril im Rohr einen Tag lang auf etwa 130° erhitzt, ist eine Umsetzung zu erreichen. Der vom Alkohol befreite schwarze Rohrinhalt gibt, mit kaltem Wasser behandelt, an dieses das gebildete NaCl und das nicht in Reaktion getretene sulfinsaure Salz ab. Nimmt man dann den in H_2O unlöslichen klebrigen Rückstand mit kalter wäßriger Natronlauge auf und versetzt das alkalische Filtrat mit Säure, so erhält man schließlich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle, allerdings in mangelhafter Ausbeute das m-Nitrobenzolsulfonacetonitril, $C_8H_6O_4N_2S = NO_2C_6H_4SO_2CH_2CN$, in Form gelblichweißer, bei 119,5—120° schmelzender Blättchen.

I. 0,1132 g gaben 0,1761 g CO_2 und 0,0298 g entsprechend 42,44% C und 2,92% H (ber. 42,48% C, 2,65% H).

II. 0,1120 g gaben 12 ccm N bei 18° und 756 mm, entsprechend 12,5% N (ber. 12,39%).

III. 0,1148 g gaben 0,1203 g $BaSO_4$, entspr. 14,4% S (ber. 14,16%).

Daß in diesem Nitril die Methylen-Wasserstoffatome leicht beweglich sind, beweisen seine Alkalilöslichkeit, ferner die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und mit Diazoniumsalzen.

Anisal-m-nitrobenzolsulfonacetonitril oder m-Nitrobenzolsulfon-β(p)-methoxyzimtsäurenitril, $C_{16}H_{12}O_5N_2S = NO_2C_6H_4SO_2.C(:CHC_6H_4OCH_3)CN$, entsteht, wenn man jenes Nitril mit Anisaldehyd in wäßrig alkoholischer Suspension nach Zusatz eines Tropfens NaOH kurze Zeit erhitzt und das hierbei entstehende Reaktionsprodukt nochmals aus Alkohol krystallisiert. Seideglänzende, hellgelbe, bei 160° schmelzende Nadeln.

I. 0,1026 g gaben 0,2094 g CO_2 und 0,0321 g H_2O, entsprechend 55,64% C und 3,56% H (ber. 55,81% C und 3,49% H).

II 0,1020 g gaben 7,0 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 7,96% N (ber. 8,14%).

m-Nitrobenzolsulfonbenzolazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des m-Nitrobenzolsulfonformylcyanids, $C_{14}H_{10}O_4N_4S = NO_2C_6H_4SO_2CH(N_2C_6H_5)CN$ bzw. $NO_2C_6H_4SO_2C(N.NHC_6H_5)CN$ entsteht, wenn man Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer mit essigsaurem Natrium versetzten alkoholischen Lösung des m-Nitrobenzolsulfonacetonitrils gibt. Das Reaktionsprodukt ist mehr oder weniger harzig; es wird durch Lösen in KOH, Ausfällen mit HCl und Krystallisieren aus Alkohol in rotgelben, bei 175° schmelzenden Nadeln erhalten; die zur Salzbildung mit Basen befähigt sind.

0,0792 g gaben 11,25 ccm N bei 16° und 767 mm, entsprechend 16,93% N (ber. 16,97%)

Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile und Propionitrile;

von

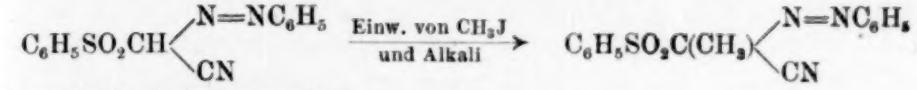
J. Tröger und **R. Wunderlich.**

(Eingegangen am 28. August 1920.)

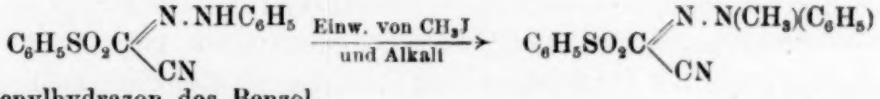
Die beiden Ausgangsmaterialien, die arylsulfonierten Acetonitrile, RSO_2CH_2CN, und die arylsulfonierten Propionitrile, $\begin{matrix}CH_3\\RSO_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CN$, welche in ihrem Verhalten aromatischen Diazoniumsalzen gegenüber studiert wurden, zeigen einen auffallenden Unterschied in ihrem Verhalten gegen starke anorganische Basen. Die Acetonitrilderivate lösen sich leicht in

Alkalilaugen unter Salzbildung, die Propionitrilderivate tun dies nicht. Durch den Eintritt eines Methyls in die Methylengruppe der Arylsulfonacetonitrile ist nicht bloß der saure Charakter des Methinwasserstoffatoms erloschen, sondern auch die Reaktionsfähigkeit der Propionitrilderivate im Gegensatz zu den außergewöhnlich reaktionsfähigen Acetonitrilderivaten wesentlich vermindert. Diazoniumsalzen gegenüber haben sich nun aber beide Klassen von Verbindungen als reaktionsfähig erwiesen. In alkoholischer Lösung in Gegenwart einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung gelingt es, beide Nitrilverbindungen mit Diazoniumsalz zu kuppeln. Bei den Acetonitrilderivaten ist diese Kupplung auch noch auf anderem Wege möglich, nämlich durch Einfließenlassen einer Diazoniumsalzlösung in eine Lösung des Nitrils in Ätzalkali, ein Weg, der bei den Propionitrilderivaten an der Alkaliunlöslichkeit dieser Produkte scheitert. Hinsichtlich der Konstitution der bei diesen Umsetzungen entstehenden Verbindungen sind nach der umfangreichen Literatur, welche die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Methylenverbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen behandelt, zwei Möglichkeiten denkbar. Man kann annehmen, daß bei den Acetonitrilderivaten wahre Azoverbindungen, $RSO_2CH(N{:}NR)CN$, oder, was wahrscheinlicher ist, Hydrazone, $RSO_2C(N.NHR)CN$, entstehen, bei den Propionitrilderivaten kann es sich nur um die Entstehung von Azoverbindungen handeln. Die aus den beiden Nitrilderivaten mit Diazoniumsalz entstehenden Verbindungen zeigen nun ebenso wie die als Ausgangsmaterialien benutzten Nitrile einen auffallenden Unterschied in ihrem Verhalten gegen Basen. Die Acetonitrilabkömmlinge zeigen eine ausgesprochene Fähigkeit zur Salzbildung, die Propionitrilderivate hingegen nicht. Die bei den Acetonitrilabkömmlingen darstellbaren Salze konnten nicht in isomeren Formen, wie dies bei den vom Benzolazocyanessigester sich ableitenden Salzen (α,β-Salze) beobachtet ist, erhalten werden. Auch ein Ersatz des in den Alkalisalzen enthaltenen Metallatoms gegen alkoholische Radikale, der bei den Cyanessigesterderivaten leicht gelingt, bietet bei den Acetonitrilderivaten Schwierigkeiten, so daß nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial die Frage noch nicht endgültig entschieden werden konnte, ob ein solcher Ersatz möglich ist oder nicht.

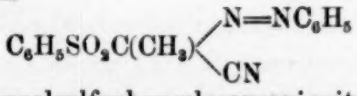
Hätten sich hierbei praktische Schwierigkeiten nicht ergeben, so wäre dies der einfachste Weg gewesen, um die Frage zu entscheiden, ob bei Einwirkung von Diazoniumsalz auf Arylsulfoacetonitril ein Azokörper oder ein Hydrazon entsteht. Geht man nämlich von Aceto- und Propionitrilderivaten aus, die denselben Arylsulfonrest enthalten, und kuppelt mit demselben Diazoniumsalz, so würden, wenn wir als Arylradikal C_6H_5 wählen, folgende Verbindungen entstehen können:



Benzolsulfonbenzolazoacetonitril



Phenylhydrazon des Benzolsulfonformylcyanids



Benzolsulfonbenzolazopropionitril

Läge in dem Acetonitrilderivat ein wahrer Azokörper vor, so müßte man über dessen Alkalisalz bei der Methylierung zu dem entsprechenden Propionitrilderivat kommen. Sollte hierbei eine Identität ausgeschlossen sein, so spräche dies für die Hydrazonnatur des bei den Acetonitrilderivaten erhaltenen Reaktionsproduktes. Dieser Nachweis bot jedoch mancherlei Schwierigkeiten. So leicht und glatt bei den Acetonitrilderivaten die Salzbildung erfolgt, so schwierig gestaltet sich ein Austausch des Alkalis in solchen Salzen gegen Methyl, was um so mehr zu verwundern ist, da bei den Alkalisalzen des Benzolazocyanessigesters ein solcher Austausch keine Schwierigkeiten bietet. Aber nicht bloß bei einer Methylierung, sondern auch bei der Reinigung eines der Methylierung unterworfenen Produktes haben sich allerlei Schwierigkeiten herausgestellt, so daß das bisher zu dieser Beweisführung vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend erscheint. Um bei den Acetonitrilderivaten die Frage, ob in diesen wahre Azokörper oder Hydrazone vorliegen, noch auf anderem Wege zu prüfen, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dihalogensubstitute $RSO_2C(X_2)CN$ studiert, da es bisher nicht gelungen ist,

Ketonderivate der allgemeinen Formel RSO_2COCN darzustellen. Nach den Beobachtungen von M. Busch und E. Meussdörfer[1]) entstehen aus Dichloressigsäure und primären Hydrazinen die Hydrazone der Glyoxylsäure RNH.N:CH.COOH. Bei den oben angeführten halogenierten Nitrilen gestaltete sich jedoch die Reaktion in ganz anderem Sinne; das Phenylhydrazin wirkt reduzierend, es entstand das halogenfreie Nitril RSO_2CH_2CN, während neben Halogenwasserstoffbildung vermutlich der Hydrazinrest zerfällt.

Experimenteller Teil.

Zwei Wege dienten zur Darstellung der aus den arylsulfonierten Nitrilen und den Diazoniumsalzen resultierenden Verbindungen. Der erste Weg bestand darin, daß man die Diazoniumsalzlösung unter guter Kühlung langsam zu dem in überschüssiger Natronlauge gelösten Arylsulfonacetonitril fließen läßt und die Abscheidung des Reaktionsproduktes durch Zusatz von Essigsäure vervollständigt. Bei den Arylsulfonpropionitrilen läßt sich diese Methode nicht anwenden, weil diese Produkte in Alkalien unlöslich sind. Der zweite Weg, der sich sowohl zur Gewinnung von Aceto- bzw. Propionitrilderivaten eignet, besteht darin, daß man die Diazoniumsalzlösung zu der gut gekühlten alkoholischen Nitrillösung, die mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt ist, fließen läßt. Für die Propionitrilderivate ist diese Methode der einzige Weg, für die Acetonitrilderivate der bessere Weg, da man hierbei die Reaktionsprodukte in reinerer Form und besserer Ausbeute gewinnt.

α-Naphtalinsulfonbenzolazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des *α*-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{18}H_{13}O_2N_3S = C_{10}H_7SO_2CH(N:NC_6H_5)CN$ bzw. $C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_5)CN$. Zu einer Lösung von 1,5 g *α*-Naphtalinsulfonacetonitril[2]) in kalter verdünnter NaOH gibt man unter Eiskühlung die aus 0,6 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung,

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 121.

[2]) Bei erneuter Darstellung dieser zuerst von J. Tröger und W. Hille (dies. Journ. [2] 71, 227) beschriebenen Verbindung wurde der Schmp. 111—112° (früher 109°) gefunden.

säuert mit verdünnter Essigsäure an und reinigt die goldgelbe gesammelte, gewaschene und getrocknete Fällung durch Krystallisieren aus 90 proz. Alkohol. Man erhält so das Reaktionsprodukt in rotgelben, sechseckigen Schüppchen vom Schmp. 203°. 0,7 g dieser Verbindung in gereinigtem Zustande resultierten, wenn man von 1 g Nitril ausgeht. 1 g Azoverbindung erhält man aus 1 g Nitril, wenn man den zweiten oben angedeuteten Weg einschlägt.

I. 0,1548 g gaben 0,3661 g CO_2 und 0,0539 g H_2O, entsprechend 64,50% C und 3,89% H.
II. 0,112 g gaben 12 ccm N bei 16° u. 762 mm, entspr. 12,69% N.
III. 0,0896 g gaben 0,0624 g $BaSO_4$, entsprechend 9,57% S.

Ber. auf die Formel $C_{18}H_{13}O_2N_3S$: C = 64,48; H = 3,88; N = 12,54; S = 9,55%.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{12}O_2N_3SK + 3H_2O$. Löst man 0,5 g der vorgenannten Verbindung in 5 ccm KOH (15 proz.) und 10 ccm H_2O bei Wasserbadwärme, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung das Salz in goldgelben Krystallschüppchen mit $3H_2O$ ab, die es bei 105° abgab.

0,2016 g Salz verloren bei 105° an H_2O 0,0254 g, entsprechend 12,60% H_2O (ber. 12,65%).

0,1762 g H_2O-freies Salz gaben 0,0413 g K_2SO_4, entspr. 10,5% K (ber. 10,45%).

Natriumsalz. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und ist aus wäßriger Lösung nicht krystallisiert zu erhalten

Bleisalz, $(C_{18}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$, entsteht bei Zusatz von einer Bleiacetatlösung zu der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes als kanariengelber, amorpher Niederschlag.

0,0476 g gaben 0,0162 g $PbSO_4$, entspr. 23,3% Pb (ber. 23,66%).

Silbersalz, $C_{18}H_{12}O_2N_3SAg$, analog dem Pb-Salze als kanariengelbe Fällung erhalten.

0,1172 g gaben 0,0284 g Ag, entspr. 24,24% Ag (ber. 24,41%).

Versuche, ausgehend vom Kaliumsalz durch Zersetzen desselben mit CO_2 bzw. Mineralsäure, zwei isomere Formen der Pseudosäure zu gewinnen, was Haller und anderen Autoren bei analogen gemischten Azokörpern geglückt ist, hatten keinen Erfolg. Auf beiden Wegen resultierte dasselbe bei 203° schmelzende Ausgangsmaterial.

α-Naphtalinsulfon-p-toluolazoacetonitril bzw. p-Tolylhydrazon des α-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$, aus p-Diazotoluolchloridlösung und einer Lösung von α-Naphtalinsulfonacetonitril erhalten, orangerote Blättchen, aus 90 prozent. Alkohol. Schmp. 193°.

I. 0,0970 g gaben 0,2314 g CO_2 und 0,0374 g H_2O, entsprechend 65,07% C und 4,31% H
II. 0,0664 g gaben 7 ccm N bei 21° u. 752 mm, entspr. 12,11% N.
III. 0,0802 g gaben 0,0548 g $BaSO_4$, entsprechend 9,38% S.

Ber. auf die Formel $C_{19}H_{15}O_2N_3S$: C = 65,33; H = 4,3; N = 12,03; S = 9,17%.

Kaliumsalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SK + 3H_2O$, analog dem Kaliumsalz der Benzolazoverbindung erhalten. Goldgelbe, glänzende Krystallschüppchen.

0,1536 g gaben bei 105° an H_2O ab 0,0189 g, entspr. 12,30% H_2O (ber. 12,24%), die Menge K_2SO_4 nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 betrug 0,0297 g, entspr. 8,67% K (ber. 8,86%).

Silbersalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SAg$, dunkelgelber, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag.

0,1472 g gaben 0,0347 g Ag, entspr. 23,57% Ag (ber. 23,66%).

Das Natriumsalz erwies sich als sehr leicht wasserlöslich. Aus dem Kaliumsalze isomere Formen der Pseudosäure zu gewinnen, gelang nicht.

α-Naphtalinsulfon-o-toluolazoacetonitril bzw. o-Tolylhydrazon des α-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$, gewinnt man am besten, wenn man das Diazoniumsalz auf die alkoholische Nitrillösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Dunkelgelbe prismatische Nadeln, Schmp. 149—150°.

I. 0,1072 g gaben 11 ccm N bei 17° und 765 mm, entsprechend 12,15% N (ber. 12,03%).
II. 0,1253 g gaben 0,0837 g $BaSO_4$, entspr. 9,18% S (ber. 9,17%).

Kaliumsalz. Dieses Salz schied sich aus seiner wäßrigen Lösung erst nach längerem Stehen in hellgelben Nädelchen ab. Das Natriumsalz erwies sich als in Wasser leicht löslich.

α-Naphtalinsulfon-p-anisolazoacetonitril bzw. p-Methoxyphenylhydrazon des α-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_3N_3S = C_{10}H_7SO_2CH(N{:}NC_6H_4OCH_3)CN$ bzw.

$C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_4OCH_3)CN$, wurde aus einer alkoholischen, mit Natriumacetat versetzten Nitrillösung und diazotiertem p-Anisidin erhalten. Carminrote, prismatische Nadeln (aus 90 prozent. Alkohol), Schmp. 173°.

I. 0,1030 g gaben 10 ccm N bei 15° und 765 mm, entsprechend 11,58% N (ber. 11,50%).
II. 0,1121 g gaben 0,0709 g $BaSO_4$, entspr. 8,69% S (ber. 8,78%).

Kaliumsalz, $C_{19}H_{14}O_3N_3SK + H_2O$, schied sich aus wäßriger Lösung nach mehrstündigem Stehen in Form hellgelber, sechseckiger Schüppchen ab.

0,1514 g verloren bei 105° an H_2O 0,0070 g, entspr. 4,62% H_2O (ber. 4,27%) und gaben 0,0310 g K_2SO_4, entspr. 9,19% K (ber. 9,26%).

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; es konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

β-Naphtalinsulfonbenzolazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des β-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{18}H_{13}O_2N_3S$. Für das von J. Tröger und W. Hille[1]) zuerst beschriebene β-Naphtalinsulfonacetonitril wurde gleichfalls ein höherer Schmp. 109° (anstatt 95°) gefunden. Aus diesem Nitril und Diazobenzolchlorid wurde nach den beiden oben erwähnten Methoden das Reaktionsprodukt nach dem Reinigen aus wäßrigem Aceton in ziegelroten, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 194—195° erhalten.

I. 0,1976 g gaben 0,4684 g CO_2 und 0,0740 g H_2O, entsprechend 64,65% C und 4,19% H (ber. 64,48% C; 3,88% H).
II. 0,0978 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 12,46% N (ber. 12,54%).

Kaliumsalz, $C_{18}H_{12}O_2N_3SK + 3H_2O$, gelbbraune, glänzende Krystallschüppchen.

0,0916 g verloren bei 105° 0,0112 g H_2O, entspr. 12,22% H_2O und gaben 0,0184 g K_2SO_4, entspr. 9,03% K (ber. 12,65% H_2O u. 9,15% K).

Natriumsalz ist aus wäßriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten, da in Wasser zu leicht löslich.

Bleisalz, $(C_{18}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$; citronengelber, amorpher Niederschlag.

0,0908 g gaben 0,0313 g $PbSO_4$, entspr. 23,54% Pb (ber. 23,66%).

[1]) A. a. O.

Isomere Formen des Azoproduktes über das Kaliumsalz zu bereiten, gelang nicht.

Methylierungsversuche des β-Naphtalinsulfonbenzolazoacetonitrils. Wie schon in der Einleitung gesagt, hätte sich die Frage, ob gemischte Azoverbindungen oder Hydrazone vorliegen, experimentell auf dem Wege der Methylierung entscheiden lassen. Zwei mit dem oben genannten Nitril angestellte Versuche, bei denen das Nitril mit der für 1 Atom Natrium berechneten Menge C_2H_5ONa und der äquivalenten Menge Jodmethyl im Druckrohr 15 Stdn. bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurden, ergaben ein Reaktionsprodukt, das aus Alkohol gelbrote Schüppchen lieferte, die im einen Falle bei 167—169°, im anderen Falle bei 168° schmelzen.

0,0816 g gaben 0,1956 g CO_2 und 0,0354 g H_2O, entspr. 65,37% C und 4,85% H.

Das Ausgangsmaterial $C_{18}H_{13}O_2N_3S$ verlangt C = 64,48%, H = 3,88%
ein Methylderivat $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ „ C = 65,33 „ , H = 4,30 „ .

Vom Ausgangsmaterial (Schmp. 194—195°) unterscheidet es sich durch den niederen Schmelzpunkt, von dem entsprechenden später behandelten Propionitrilderivat (Schmp. 120°) durch einen höheren Schmelzpunkt. Dieses Verhalten spräche also für die Hydrazonnatur des Ausgangsmaterials. Leider haben analoge Versuche zu keinem günstigen Ergebnis, nämlich häufig zum Ausgangsmaterial zurückgeführt, so daß die Methylierung doch nicht so glatt, wie es anfangs schien, vor sich geht.

β-Naphtalinsulfon-p-toluolazoacetonitril bzw. p-Tolylhydrazon des β-Naphtalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$. Das in üblicher Weise gewonnene Produkt zeigt geringes Krystallisationsvermögen. Aus wäßrigem Aceton erhält man es in orangefarbigen, sternförmig gruppierten Nädelchen vom Schmp. 189—190°. Isomerieerscheinungen wurden nicht konstatiert.

I. 0,0828 g gaben 0,1989 g CO_2 und 0,0325 g H_2O, entsprechend 65,51% C und 4,39% H (ber. 65,33% C, 4,30% H).
II. 0,0994 g gaben 10,3 ccm N bei 20° und 746 mm, entsprechend 11,85% N (ber. 12,03%).

Kaliumsalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SK + {}^1/_2H_2O$, amorph, eigelb gefärbt.

0,1022 g verloren 0,0026 g H_2O bei 105°, entsprechend 2,54% H_2O (ber. 2,27%) und gaben 0,0220 g K_2SO_4, entspr. 9,65% K (ber. 9,87%).

Natriumsalz, in Wasser sehr leicht löslich.

Silbersalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SAg$, amorphe, dunkelgelbe, lichtempfindliche Fällung.

0,1864 g gaben 0,0438 g Ag entspr. 23,49% Ag (ber. 23,66%).

Ein Methylierungsversuch, bei dem analog wie oben verfahren wurde, lieferte ein aus Alkohol in hellgelben Nädelchen krystallisierendes Produkt vom Schmp. 210—211°; das Ausgangsmaterial schmilzt bei 189—190°, das entsprechende Propionitrilderivat bei 119—120°.

0,0976 g gaben 0,2357 g CO_2 und 0,0436 g H_2O, entspr. 65,85% C und 4,99% H.

Eine Verbindung $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ verlangt 65,33% C, 4,3 % H.
„ „ $C_{20}H_{17}O_2N_3S$ „ 66,11 „ C, 4,68 „ H.

Der veränderte Schmelzpunkt und schließlich auch die Analyse scheinen für eine Methylierung zu sprechen, doch sind diese Versuche dadurch etwas fraglich geworden, daß bei anderen analogen Produkten eine solche nicht gelingen wollte.

β-Naphtalinsulfon-m-toluolazoacetonitril bzw. m-Tolylhydrazon des β-Naphtalinsulfonformylcyanides, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$, ziegelrote, prismatische Nadeln, aus 90prozentigem Alkohol, Schmp. 160—161°.

I. 0,1134 g gaben 11,5 ccm N bei 14° und 767 mm, entsprechend 12,17% N (ber. 12,03%).
II. 0,0981 g gaben 0,0648 $BaSO_4$, entspr. 9,07% S (ber. 9,17%).

Das Kaliumsalz erhält man aus nicht zu verdünnter Lösung in Form rötlichgelber Schüppchen, das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und aus wäßriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten.

β-Naphtalinsulfon-p-phenetolazoacetonitril bzw. p-Äthoxyphenylhydrazon des β-Naphtalinsulfonformylcyanides, $C_{20}H_{17}O_3N_3S = C_{10}H_7SO_2CH(N:NC_6H_4OC_2H_5)CN$ bzw. $C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_4OC_2H_5)CN$, aus β-Naphtalinsulfonacetonitril und diazotiertem p-Phenetidin. Hellbraune, wetzsteinähnliche Krystalle, aus 90prozent. Alkohol, Schmp. 165—166°.

I. 0,1211 g gaben 11 ccm N bei 14° und 768 mm, entsprechend 10,91% N (ber. 11,08%).
II. 0,0901 g gaben 0,0551 g $BaSO_4$, entspr. 8,40% S (ber. 8,46%).

Kaliumsalz, $C_{20}H_{16}O_3N_3SK + 2H_2O$, dunkelgelbe, hexagonale Schüppchen.

0,2838 g gaben bei 105° einen H_2O-Verlust von 0,0230 g entsprechend 8,10% H_2O (ber. 7,94%) und 0,0549 g K_2SO_4, entsprechend 8,68% K (ber. 8,61%).

Im nachstehenden folgt die Beschreibung zweier durch Umsetzung von Diazoniumsalzen mit p-Brombenzolsulfonacetonitril[1]) (Schmp. 192—193°) erhaltenen Azoprodukte, bei denen die Darstellung fester Alkalisalze nur bei Ausschluß von Wasser gelang.

p-Brombenzolsulfonbenzolazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des p-Brombenzolsulfonformylcyanids, $C_{14}H_{10}O_2N_3BrS$. Diese Verbindung erhält man, wenn man Benzoldiazoniumsalzlösung auf eine Lösung des p-Brombenzolsulfonacetonitrils in wäßriger Natronlauge oder in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Reiner und in besserer Ausbeute entsteht das Produkt nach der zweiten Methode. Gelblichbraune, prismatische, bei 185° schmelzende Nadeln, aus 90prozentigem Alkohol.

I. 0,0926 g gaben 0,0474 g AgBr, entspr. 21,78% Br (ber. 21,95%).
II. 0,1504 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 760 mm, entsprechend 11,31% N (ber. 11,54%).

Natriumsalz, $C_{14}H_9BrO_2N_3SNa$. Da in wäßriger Lösung weder die Darstellung eines krystallisierten K- bzw. Na-Salzes gelang, wurde die Darstellung eines Na-Salzes bei Ausschluß von Wasser versucht. Dieselbe gelingt, wenn man das Ausgangsmaterial in der für ein Natriumatom berechneten Menge C_2H_5ONa unter Anwendung von möglichst wenig Alkohol löst und das Salz durch Ätherzusatz abscheidet. Man gewinnt es so als hellgelben, amorphen Niederschlag, der in Wasser unter hydrolytischer Spaltung in Lösung geht. Hierbei nimmt die Flüssigkeit alkalische Reaktion an und trübt sich unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

0,2216 g gaben 0,0407 g Na_2SO_4, entspr. 5,95% Na (ber. 5,96%).

p-Brombenzolsulfon-p-phenetolazoacetonitril bzw. p-Äthoxyphenylhydrazon des p-Brombenzolsulfonformylcyanids, $C_{16}H_{14}BrO_3N_3S$, analog der obigen Verbindung

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 228.

unter Anwendung von diazotiertem p-Phenetidin erhalten. Hellbraune, prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 154—155°.

I. 0,1564 g gaben 0,0722 g AgBr, entspr. 19,64% Br (ber. 19,59%).
II. 0,1108 g gaben 10,0 ccm N bei 17° und 745 mm, entsprechend 10,41% N (ber. 10,30%).

Natriumsalz, $C_{16}H_{13}BrO_3N_3SNa$, analog dem obigen Natriumsalz in dunkelgelben Schüppchen gewonnen, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten.

0,312 g gaben 0,0502 g Na_2SO_4, entspr. 5,21% Na (ber. 5,35%).

Während bei den bisher besprochenen Verbindungen zwei Möglichkeiten hinsichtlich der Konstitution denkbar sind, ist bei den nachfolgenden Propionitrilderivaten nur ein Fall denkbar. Hierbei kann es sich nicht wie bei den Acetonitrilderivaten eventuell um Hydrazone, sondern nur um gemischte Azoverbindungen handeln, bei denen ebensowenig wie bei deren Ausgangsmaterialien eine mit Salzbildung verbundene Alkalilöslichkeit möglich ist. Als Ausgangsmaterialien dienten die von J. Tröger und R. Wunderlich[1]) zuerst beschriebenen Arylsulfonpropionitrile.

Benzolsulfonbenzolazopropionitril, $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)CN$, erhält man, wenn man die gut gekühlte Benzoldiazoniumsalzlösung zu der mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung versetzten alkoholischen Lösung des Benzolsulfonpropionitrils (Schmp. 72°) langsam zufließen läßt und das zunächst ölig sich abscheidende, nach längerem Stehen aber fest werdende Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält so kanariengelbe, bei 78° schmelzende prismatische Nadeln, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind, unlöslich in verdünntem Alkali und verseifbar durch heiße Lauge sind.

I. 0,1128 g gaben 0,2477 g CO_2 und 0,0434 g H_2O, entsprechend 59,9% C und 4,30% H (ber. 60,2% C; 4,35% H).
II. 0,1032 gaben 12,5 ccm N bei 15° und 757 mm, entsprechend 14,3% N (ber. 14,05%).
III. 0,1264 g gaben 0,0985 g $BaSO_4$, entspr. 10,7% S (ber. 10,7%).

Benzolsulfon-p-toluolazopropionitril, $C_{16}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_7H_7)CN$. Diese mit p-Toluoldiazoniumsalz zunächst ölig sich abscheidende Verbindung erstarrt nach

[1]) Arch. Pharm. 253, 214.

längerem Stehen und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in ziegelroten, prismatischen, bei 103—104° schmelzenden Nadeln.

I. 0,1240 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 746 mm, entsprechend 13,51% N (ber. 13,42%).

II. 0,181 g gaben 0,132 g $BaSO_4$, entspr. 10,02% S (ber. 10,22%).

Benzolsulfon-p-anisolazopropionitril, $C_{16}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_4OCH_3)CN$, das mittels diazotiertem p-Anisidin entstehende Reaktionsprodukt scheidet sich erst ölig ab, bleibt auch nach längerem Stehen noch harzig und klebrig. Zur Reinigung entzieht man die Verbindung durch Ausschütteln mit Äther und krystallisiert den Abdampfrückstand aus 90prozentigem Alkohol. Citronengelbe, zu Büscheln angeordnete Krystallnadeln, Schmp. 81—82°.

I. 0,1048 g gaben 11,5 ccm N bei 22° und 750 mm, entsprechend 12,53% N (ber. 12,76%).

II. 0,1020 g gaben 0,072 g $BaSO_4$, entspr. 9,70% S (ber. 9,72%).

Benzolsulfon-p-phenetolazopropionitril, $C_{17}H_{17}O_3N_3S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_4OC_2H_5)(CN)$, mit diazotiertem p-Phenetidin bereitet, zunächst als rötlichbraunes, harziges Produkt erhalten, das nach wiederholtem Krystallisieren aus Alkohol unter Benutzung von Tierkohle hellgelbe, wetzsteinförmige, bei 96—97° schmelzende Krystalle bildet. Die Ausbeute ist schlecht, aus 1 g angewandtem Nitril etwa $^1/_2$ g Azoverbindung.

I. 0,1028 g gaben 10,8 ccm N bei 22° und 747 mm, entsprechend 12,22% N (ber. 12,24%).

II. 0,1130 g gaben 0,0763 g $BaSO_4$, entspr. 9,27% S (ber. 9,33%).

β-Naphtalinsulfonpropionitril, $C_{13}H_{11}O_2NS =$ $C_{10}H_7SO_2CH(CH_3)(CN)$. Dieses von J. Tröger und R. Wunderlich[1]) noch nicht beschriebene Nitril, das zur Darstellung des folgenden Azokörpers diente, wurde aus α-Chlorpropionitril und β-naphtalinsulfinsaurem Natrium durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung im Rohr bei 120—130° erhalten. Weiße, wachsartige Schüppchen, aus 80 proz. Alkohol, Schmp. 90—91°. Die Ausbeute ist schlecht, aus 2 g α-Chlorpropionitril resultierte nur 1 g der neuen Verbindung.

I. 0,1486 g gaben 0,3454 g CO_2 und 0,0626 g H_2O, entsprechend 63,40% C und 4,71% H (ber. 63,67% C, 4,48% H).

II. 0,1440 g gaben 7 ccm N bei 12° und 742 mm, entsprechend 5,68% N (ber. 5,71%).

[1]) A. a. O.

β-Naphtalinsulfonbenzolazopropionitril, $C_{19}H_{15}O_2N_3S = C_{10}H_7SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)(CN)$, entsteht in schlechter Ausbeute aus dem vorgenannten Nitril und Benzoldiazoniumsalz. Das Reaktionsprodukt ist zunächst ölig und harzig; nach dem Krystallisieren aus 90prozentigem Alkohol bildet es dunkelgelbe Tetraeder vom Schmp. 120°.

I. 0,0666 g gaben 7 ccm N bei 20° und 752 mm, entsprechend 12,11% N (ber. 12,03%).
II. 0,1246 g gaben 0,0822 g $BaSO_4$, entspr. 9,06% S (ber. 9,17%).

β-Naphthalinsulfon-p-toluolazopropionitril, $C_{20}H_{17}O_2N_3S$, dunkelgelbe, bei 119—120° schmelzende Prismen, aus 90prozentigem Alkohol.

I. 0,1152 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 746 mm, entsprechend 11,42% N (ber. 11,57%).
II. 0,2042 g gaben 0,1281 g $BaSO_4$, entspr. 8,62% S (ber. 8,81%).

p-Chlorbenzolsulfonbenzolazopropionitril, $C_{15}H_{12}ClO_2N_3S = C_6H_4(Cl)SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)(CN)$, aus dem bei 101—102° schmelzenden p-Chlorbenzolsulfonpropionitril und Benzoldiazoniumchlorid. Klebriges Harz, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol in dunkelgelben flachen, rhombischen, bei 90—91° schmelzenden Schüppchen erhalten wird. Ausbeute schlecht.

I. 0,1141 g gaben 12,5 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 12,71% N (ber. 12,59%).
II. 0,1014 g gaben 0,0430 g AgCl, entspr. 10,49% Cl (ber. 10,64%).

p-Chlorbenzolsulfon-β-naphtalinazopropionitril, $C_{19}H_{14}ClO_2N_3S = C_6H_4(Cl)SO_2C(CH_3)(N_2C_{10}H_7)(CN)$, mittels diazotiertem β-Naphtylamin erhalten, erst als blutrotes, klebriges Produkt entstehend, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle bis zu blaßgelben seidenglänzenden, spießigen Nadeln entfärbt wird. Schmp. 154—155°.

I. 0,1024 g gaben 9,75 ccm N bei 21° und 741 mm, entsprechend 10,78% N (ber. 10,95%).
II. 0,0819 g gaben 0,0302 g AgCl, entspr. 9,12% Cl (ber. 9,26%).

p-Brombenzolsulfon-p-toluolazopropionitril, $C_{16}H_{14}BrO_2N_3S = C_6H_4(Br)SO_2C(CH_3)(N_2C_7H_7)(CN)$. Das Reaktionsprodukt ist erst ölig, dann fest werdend, dunkelgelbe, prismatische Nadeln, aus 90prozent. Alkohol, Schmp. 151°.

I. 0,1024 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 755 mm, entsprechend 10,81% N (ber. 10,72%).

II. 0,1204 g gaben 0,0574 g AgBr, entspr. 20,29% Br (ber. 20,39%).

p-Brombenzolsulfon-p-anisolpropionitril, $C_{16}H_{14}BrO_3N_3S = C_6H_4(Br)SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_4OCH_3)(CN)$. Das Reaktionsprodukt ist anfangs ölig, erstarrt allmählich, schwefelgelbe Prismen, aus 90prozentigem Alkohol, Schmp. 153°.

I. 0,1027 g gaben 9 ccm N bei 15° und 753 mm, entsprechend 10,29% N (ber. 10,30%).

II. 0,1848 g gaben 0,0850 g AgBr, entspr. 19,57% Br (ber. 19,59%).

Zum Schlusse sei noch ein bereits in der Einleitung besprochener Versuch erwähnt, der einen eventuellen Aufbau eines Hydrazons bezweckte, um auf diese Weise die noch fragliche Konstitution der oben erwähnten Acetonitrilderivate klarzustellen, der aber nicht in dem gewünschten Sinne verlief. Man hätte nämlich durch Umsetzung von $C_{10}H_7SO_2CBr_2CN$ mit Phenylhydrazin neben 2HBr die Entstehung einer Verbindung $C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_5)CN$ erwarten können, denn nach M. Busch und E. Meussdörfer[1]) geben Dichloressigsäure und primäre Hydrazine die Hydrazone der Glyoxylsäure. Als nun das von J. Tröger und W. Kroseberg[2]) beschriebene α-Naphtalinsulfondibromacetonitril (Schmp. 146°), in alkoholischer Lösung mit der für 2 Mol. Phenylhydrazin berechneten Menge acht Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, resultierte nach dem Abdampfen des Alkohols, Beseitigung von etwa nicht in Reaktion getretenem Phenylhydrazin mit HCl ein gelbrotes, halogenfreies Produkt, das in NaOH löslich war und aus dieser Lösung durch Mineralsäure wieder abgeschieden werden konnte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den Schmp. 108—109° und erwies sich mit dem α-Naphtalinsulfonacetonitril, $C_{10}H_7SO_2CH_2CN$ identisch. Das Phenylhydrazin hatte demnach analog auf das bromhaltige Ausgangsmaterial gewirkt, wie benzolsulfinsaures Salz, das nach den Versuchen von J. Tröger und W. Kroseberg das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Analog verlief ein Versuch mit dem bei 121° schmelzenden p-Toluolsulfondibromacetonitril, das bei Einwirkung von Phenylhydrazin das p-Toluolsulfonacetonitril lieferte.

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 121. [2]) Ebenda 87, 79.

Eine neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in ätherischen Ölen;

von

Clemens Kleber und **Wolff Frhr. von Rechenberg.**

(Eingegangen am 10. September 1920.)

Die quantitative Bestimmung des Cineols (Eucalyptols) ist von großer Wichtigkeit beim Eucalyptusöl (Eucalyptus Globulus), da dies nach der Menge des darin enthaltenen Cineols bewertet wird. Öle, die weniger als 70% enthalten, sind als minderwertig zu bezeichnen.

Das Cineol, als Terpenoxyd, bildet mit einer ganzen Reihe verschiedenartiger Körper labile Anlagerungsverbindungen, die meist gut krystallisieren. Darauf beruhen die meisten der bisher bekannten analytischen Verfahren; so die Bestimmung mit Resorcin, mit Arsensäure, mit Phosphorsäure, mit Chlorwasserstoff. Auf die letzte brauchen wir nicht näher einzugehen, da sie keine praktische Bedeutung erlangt hat. Ebensowenig Erwähnung verdient die Phosphorsäuremethode, obgleich sie von der britischen Pharmakopöe vorgeschrieben ist. Sie ist bekanntermaßen völlig ungenau.

Vor ein paar Jahren hat Dodge[1]) ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, daß das zu untersuchende Öl mit Permanganat behandelt wird, wobei Cineol unangegriffen bleibt, während die übrigen Bestandteile zu wasserlöslichen Verbindungen oxydiert werden. Nach den Untersuchungen aber von C. T. Bennet[2]) und Schimmel & Co.[3]) ist das Verfahren durchaus nicht empfehlenswert.

Die Arsensäuremethode, die von Turner und Holmes[4])

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 840 (1912).

[2]) Perf. and Ess. Oil Rec. **3**, 295 (1912).

[3]) Ber. von Schimmel & Co., April **1913**, 56; April **1915**, 74.

[4]) Vortrag, gehalten in der Novembersitzung des New Yorker Zweigvereins der American Pharmaceutical Association 9. Nov. 1914. Vgl. Amer. Journ. Pharm. **87**, 101 (1915); U. S. Pharmacopoeia 9. Ausgabe; Ber. von Schimmel & Co., Oktober **1915**, 11.

weiter ausgearbeitet worden ist, ist in die 9. Ausgabe der Pharmakopöe der Ver. Staaten von Amerika aufgenommen worden. Es wird dabei das Öl mit einer Arsensäurelösung von bestimmter Konzentration angerührt, wobei sich die Arsensäure-Cineolverbindung krystallin abscheidet. Die Krystalle werden auf gehärtetes Filtrierpapier gebracht und in einer Presse von anhaftendem Öl befreit. Dann wird die Verbindung in ein Cassiakölbchen gespült, mit heißem Wasser zerlegt und die Ölmenge abgelesen.

Daß man bei dieser Methode mit Fehlern von 2% zu rechnen hat, geben die Verfasser selbst zu. Wir müssen leider aus eigener Erfahrung sagen, daß die Abweichungen oft viel größer sind, daß bei feuchtheißem Wetter mit einem einigermaßen genauen Resultat überhaupt nicht zu rechnen ist. Vor allem aber werden verschiedene Beobachter verschiedene Ergebnisse erhalten, je nach der individuellen Arbeitsweise, obwohl sie sich genau an die in der Pharmakopöe gegebene Vorschrift halten. So verändert der für manche Öle empfohlene Zusatz von Petroläther das Resultat ganz gewaltig. Ein weiterer Nachteil ist ferner die Umständlichkeit des Verfahrens, die schon bei der Bereitung der Arsensäure beginnt, auf deren Reinheit und Konzentration man übrigens viel mehr Wert zu legen hat, als nach der Vorschrift anzunehmen ist.

Tatsache ist, daß die erhaltenen Resultate ungenau sind. Das von den Verfassern behandelte Material an Mischungen mit bekannter Konzentration ist unzureichend. Mischungen mit sauerstoffhaltigen Bestandteilen, wie Aldehyde, Alkohole, haben sie, wie es scheint, gar nicht untersucht. Turner und Holmes bringen als Beweis für die Genauigkeit ihrer Analyse, daß sie bei der Zersetzung reines Cineol vom Schmp. -1° erhalten haben. Reines Cineol, das bei -1° schmilzt, enthält nahezu 5% Verunreinigung. Ihre Resultate sind also um 5% falsch, wenn man nicht annimmt, daß sich dieser Fehler durch Fehler in der entgegengesetzten Richtung ausgleicht.

Die von Schimmel & Co. ausgearbeitete Resorcinmethode[1]) hat vor dem Arsensäureverfahren den großen Vorteil der Einfachheit, und zugleich ist Sicherheit vorhanden, daß bei einiger-

[1]) Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1907, 29 ff.

maßen genauem Arbeiten die Ergebnisse verschiedener Beobachter übereinstimmen werden, was für die Handelsuntersuchungen von großer Wichtigkeit ist. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Cineol mit Resorcin eine in wäßriger Resorcinlösung lösliche Verbindung bildet. Das zu untersuchende Öl wird im Cassiakölbchen mit 50 prozent. Resorcinlösung geschüttelt, wobei das Cineol in Lösung geht. Die Menge des übriggebliebenen Öles kann dann nach dem Auffüllen abgelesen werden. Das ist die ursprüngliche Methode. Sie hat den Vorzug der Einfachheit und der Gleichmäßigkeit der Resultate, den Nachteil aber, daß bei manchen Ölen die Ergebnisse zu sehr von der Wahrheit abweichen, da die Cineol-Resorcinlösung sauerstoffhaltige Verbindungen, Aldehyde, Terpineol usw. zu lösen vermag. Es wird dann natürlich ein viel zu hoher Cineolgehalt gefunden. Das suchten Schimmel & Co. zu umgehen, indem sie die Öle erst fraktionierten und nur die zwischen 170—190° übergehende Fraktion zur Bestimmung verwendeten. Dies bringt eine Menge Nachteile mit sich. Man braucht zur Untersuchung erheblich mehr Öl und die Resultate sind individuell verschieden, denn trotz genauer Vorschrift werden verschiedene Beobachter beim Fraktionieren verschiedene Ergebnisse finden. Dabei haben die Untersuchungen an Gemischen von bekannter Zusammensetzung ergeben, daß die Genauigkeit des Verfahrens trotzdem noch recht zu wünschen übrig läßt.

Die von uns ausgearbeitete Methode beruht auf der Beobachtung des Erstarrungspunktes des betreffenden Öles. Reines Cineol schmilzt bei +1,2°. Je weniger Cineol das Öl enthält, um so niedriger liegt dieser Punkt. Für eine Reihe der vorkommenden Konzentrationen haben wir an Cineolgemischen von bekannter Zusammensetzung diese Konstante gemessen. Das Cineol ist in Gewichtsprozenten angegeben. Die Tabelle gibt die gefundenen Werte:

Cineol	Erstp.	Cineol	Erstp.	Cineol	Erstp.	Cineol	Erstp.
100 %	+1,2°	94 %	−1,7°	88 %	−4,8°	83 %	−7,4°
99 „	+0,8	93 „	−2,2	87 „	−5,3	82 „	−8,0
98 „	+0,3	92 „	−2,7	86 „	−5,8	81 „	−8,6
97 „	−0,2	91 „	−3,3	85 „	−6,4	80 „	−9,2
96 „	−0,7	90 „	−3,8	84 „	−6,9	79 „	−9,7
95 „	−1,2	89 „	−4,3				

Cineol	Erstp.	Cineol	Erstp.	Cineol	Erstp.
78 %	−10,3°	73 %	−13,5°	68 %	−16,7°
77 „	−10,6	72 „	−14,1	67 „	−17,4
76 „	−11,5	71 „	−14,8	66 „	−18,2
75 „	−12,2	70 „	−15,4	65 „	−18,9
74 „	−12,8	69 „	−16,1	64 „	−19,6

Um Öle auf ihren Cineolgehalt zu prüfen, hat man nur den Erstarrungspunkt zu bestimmen, um dann aus der Tabelle den Prozentgehalt ablesen zu können.

Zur Beobachtung des Erstarrungspunktes verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Zur Kühlung wird eine Kochsalz-Kältemischung verwendet. Als Gefriergefäß dient ein doppelwandiges Gefäß, um allzuschnelle Abkühlung und Erwärmung zu vermeiden. Ein enges Reagensglas, mittels eines Korkes in ein weiteres geschoben, erfüllt diesen Zweck. Da das weite Rohr meistens an der Innenseite beschlägt, bringt man ein paar Brocken Chlorcalcium oder einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinein. Hat man viele Messungen dieser Art zu machen, so ist es bequemer, man verwendet ein Gefäß, das man sich selbst herstellen kann, indem man erst an das weitere Glas unten ein kurzes Rohr ansetzt und dann die Ränder der beiden ineinander gesteckten Gläser zusammenschmilzt. Darauf wird der Hohlraum zwischen den Glaswandungen mit der Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt und der Rohransatz abgeschmolzen. Die Temperatur wird mit einem in halbe Grade geteilten Thermometer gemessen, das durch einen lose aufsitzenden Kork in das Öl eintaucht.

Man bringt 5—10 ccm des zu untersuchenden Öles in das doppelwandige Gefriergefäß. Zuerst wird der ungefähre Erstarrungspunkt auf die übliche Weise festgestellt, indem man stark unterkühlt und darauf durch Reiben mit dem Thermometer an der Gefäßwand oder durch Hineinbringen eines winzigen Cineolkrystalls die Krystallisation einleitet. Das Glas wird zeitweise aus der Kältemischung genommen und mit dem Thermometer gerührt, bis die Temperatur an einen Haltepunkt kommt. Diesen darf man natürlich nicht mit dem Erstarrungspunkt verwechseln, denn er hängt davon ab, wie stark man unterkühlt hat. Es hat sich eine Menge Cineol abgeschieden; die Lösung ist also um so viel ärmer an Cineol geworden und

hat nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung. Als Erstarrungspunkt hat die Temperatur zu gelten, bei der die Krystallisation gerade einsetzt bzw. verschwindet. Indem man das Öl wieder zum Schmelzen bringt und darauf nur schwach abkühlt, kann man diesen Punkt durch ein paar derartige Versuche auf Zehntelgrade festlegen.

Die in der Tabelle gegebenen Konstanten sind auf diese Weise bestimmt worden. Das Cineol war für diesen Zweck mit besonderer Sorgfalt durch mehrfaches Ausfrieren und Fraktionieren im Vakuum gereinigt worden. Als Kohlenwasserstoff wurde ein reines, frisch rektifiziertes Terpentinöl verwendet. Die Kohlenwasserstoffe des Öles von Eucalyptus Globulus bestehen ja auch fast nur aus α-Pinen.

Öle mit weniger als 65% Cineol sind natürlich auf diese Weise schwer zu bestimmen. Eucalyptusöle mit niedrigerem Cineolgehalt kommen auch kaum in Betracht, da normale Öle nie weniger als 70% enthalten. Weiter unten geben wir noch eine Methode zur Bewertung von Ölen, die ärmer an Cineol sind. Vor allem für Cajeputöle wird sich das Verfahren als brauchbar erweisen.

Eucalyptusöl enthält außer Cineol fast nur Kohlenwasserstoffe. Immerhin sind noch ein paar Prozent sauerstoffhaltige Bestandteile — Aldehyde und Alkohole — darin enthalten, die bei den früheren Methoden die Quelle von gewaltigen Ungenauigkeiten bilden. Die Resorcin-Cineollösung löst diese fast völlig: sie werden dann als Cineol abgelesen. Bei der Arsensäuremethode bewirken sie die ölige, klebrige Beschaffenheit der Krystalle und machen ein quantitatives Auspressen unmöglich.

Um bei der Gefriermethode den Einfluß der alkoholischen Bestandteile festzustellen, haben wir Cineol mit einer Terpineol-Terpentinölmischung versetzt und die Erstarrungspunkte für einige Konzentrationen bestimmt. Das hierbei verwendete Terpineol war das übliche, aus Terpinhydrat hergestellte flüssige Handelsprodukt, das vor Gebrauch noch einmal im Vakuum fraktioniert wurde. Der Erstarrungspunkt wird durch Terpineol merkwürdigerweise in die Höhe gedrückt, so daß die so berechneten Werte um ein geringes zu hoch erscheinen. So beobachteten wir für eine derartige Mischung von 89,8% Cineol 89,9%, für 79,2% 79,9%, für 68,3% 69,3%.

Auch die in unrektifizierten Ölen stets enthaltenen Aldehyde — Valeraldehyd usw. — wurden berücksichtigt. Hier ist die Wirkung entgegengesetzt. Bei einem Gemisch von 80% Cineol, 13,6% Terpentinöl, 6,4% Valeraldehyd wurden z. B. 79,1% Cineol beobachtet. Der verhältnismäßig große Zusatz an Aldehyd drückt also den Erstarrungspunkt etwas herab.

Man kann aus diesen Versuchen wohl schließen, daß die Bestimmung des Cineolgehalts im Öl von Eucalyptus Globulus nach Erstarrungspunktmethode Werte angibt, die vom wahren Gehalt auf keinen Fall mehr als 1% abweichen werden, was praktisch vollkommen genügt. Nebenbei hat das Verfahren den Vorzug der größten Einfachheit vor allen anderen Bestimmungsweisen. Wir haben diese Methode im Laufe mehrerer Jahre an Hunderten von Eucalyptusölen praktisch ausprobiert und stets zufriedenstellende Resultate erhalten.

Wie oben erwähnt, ist die Erstarrungspunktmethode für andere Öle, die weniger als 65% Cineol enthalten, nicht ohne weiteres brauchbar. Man muß da einen kleinen Umweg einschlagen. Wenn man mit anderen Mitteln kühlen will, als mit der Kochsalz-Kältemischung, um tiefere Temperaturen zu erhalten, so nützt das nicht viel, da bei abnehmendem Cineolgehalt der Erstarrungspunkt an Schärfe einbüßt. Das ist vor allem für die Untersuchung der Cajeputöle zu bedauern, die gegen 60% Cineol enthalten, und für die eine Bestimmungsweise überhaupt noch nicht gefunden ist. Da Cajeputöl große Mengen Terpineol enthält, versagen die Resorcin- und die Arsensäuremethode gänzlich. Auch hier läßt sich die Erstarrungspunktmethode verwenden; man muß nur vorher das zu untersuchende Öl mit der gleichen Menge Cineol versetzen. Für eine Reihe von Handelsölen wurde der Erstarrungspunkt derart bestimmt. Die unterste Grenze, die gefunden wurde, war −10,5°; die meisten erstarrten zwischen −8° und −9°. Das ergibt einen Cineolgehalt von 77,5—82% für das Gemisch, also 55—64% für das ursprüngliche Öl. Wenn wohl auch die Cajeputöle nicht nach der Menge Cineol, die sie enthalten, bewertet werden sollten, so ist doch das Verfahren bei seiner Einfachheit sehr geeignet, Verfälschungen nachzuweisen.